

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

Mecanismo de oxidación de metilal

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

José María Santiuste Bermejo

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS — SECCION DE QUIMICAS



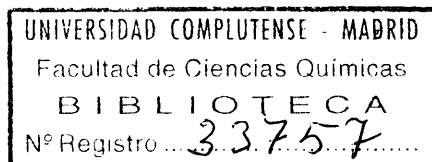
MECANISMO DE OXIDACION
DE METILAL

TESIS

para aspirar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

por

JOSE MARIA SANTIUSTE BERMEJO



Instituto de Química Física "Rocasolano"

Madrid, Noviembre de 1972

6250425-1
63465260

El presente trabajo se ha llevado a cabo en el período febrero de 1969 - julio de 1972, en el Departamento de Cinetoquímica del Instituto de Química Física "Rocasolano", bajo la - dirección de la Dra. M.J. Molera Mayo, Jefe de dicho Departamento, a quien me complace expresar mi gratitud más sincera.

Asimismo, deseo agradecer al Dr. J.A. García Domínguez, la ayuda prestada en la resolución de múltiples problemas cromatográficos.

Por último, quiero hacer constar mi agradecimiento al C.S.I.C., Fundación Juan March y al Plan de Formación de Personal Investigador, por la asistencia económica proporcionada durante la realización del mismo.

A mi esposa

I N D I C E

	<u>Página</u>
I. INTRODUCCION	1
II. TECNICAS EXPERIMENTALES	
2.1. APARATO DE VACIO	10
2.1.1. Almacenamiento e introducción de reagentivos	10
2.1.2. Producción de vacío	11
2.1.3. Zona de reacción	11
2.1.4. Extracción de productos	13
2.1.5. Control y medida de temperaturas	14
2.2. OBTENCION Y PURIFICACION DE PRODUCTOS EMPLEADOS	16
2.2.1. Productos comerciales	16
2.2.2. Productos de síntesis	18
2.3. METODOS DE ANALISIS	25
2.3.1. Cromatografía de gases	25
2.3.1.1. Cromatógrafos utilizados ...	25
2.3.1.2. Columnas empleadas	26
2.3.1.3. Identificación de productos.	27
2.3.1.4. Preparación de la columna para análisis cuantitativo ...	31
2.3.1.5. Calibrados cromatográficos..	35
2.3.1.6. Realización de análisis cuantitativos	36
2.3.2. Análisis de peróxidos	38
2.3.2.1. Síntesis bibliográfica	38
2.3.2.2. Métodos utilizados	41
2.3.2.2.1. Espectrofotometría	41
2.3.2.2.2. Cromatografía de capa fina	43

	<u>Página</u>
2.4. CALIBRADOS EN EL APARATO DE VACIO	44
III. RESULTADOS OBTENIDOS	
3.1. GENERALIDADES DE LA REACCION DE OXIDACION.	50
3.1.1. Reproducibilidad	50
3.1.2. Morfología	52
3.1.3. Reacción lenta	54
3.1.4. Oxidación en presencia de poco oxígeno	62
3.2. ANALISIS CUANTITATIVO	69
3.2.1. Reacción lenta	69
3.2.2. Explosiones	79
3.2.3. Llamas frías	85
3.2.4. Reacción lenta en presencia de poco oxígeno	95
3.3. INFLUENCIA DE DIVERSOS FACTORES	100
3.3.1. Aditivos	100
3.3.2. Tamaño del reactor	112
3.3.3. Naturaleza del reactor	117
IV. OXIDACION DE METILAL-2-¹⁴C	
4.1. MONTAJE EXPERIMENTAL	120
4.1.1. Aparato de vacío	120
4.1.2. Sistema de medida y conteo	121
4.1.2.1. Cromatógrafo de gases	122
4.1.2.2. Tubo de combustión	124
4.1.2.3. Contador proporcional	126
4.2. METODO OPERATIVO	128
4.2.1. Síntesis de metilal-2- ¹⁴ C	128
4.2.2. Calibrado del tubo de combustión ..	129
4.2.3. Análisis radioquímico. Calibrados .	129
4.2.3.1. Influencia del tiempo de - residencia	130
4.2.3.2. Influencia del voltaje del contador	130

4.2.3.3. Influencia de la composición del gas portador en el contador	132
4.2.4. Análisis cromatográfico	132
4.2.4.1. Condiciones de análisis ..	132
4.2.4.2. Calibrados cromatográficos	135
4.3. RESULTADOS OBTENIDOS	137
4.3.1. Hidrólisis de metilal-2- ¹⁴ C	137
4.3.2. Productos de oxidación	139
V. DISCUSION	
5.1. VIDA MEDIA DEL AGENTE DE RAMIFICACION	142
5.2. ESLABONES FUNDAMENTALES EN LA CADENA DE OXIDACION	148
5.3. NATURALEZA DEL AGENTE DE RAMIFICACION	151
5.4. OTROS ESLABONES DE CADENA	154
5.5. LLAMAS FRIAS	158
5.6. TERMOQUIMICA DE LA REACCION	162
VI. CONCLUSIONES	170
BIBLIOGRAFIA	171

I. I N T R O D U C C I O N

I. INTRODUCCION

Desde los últimos años del siglo XIX hasta la actualidad, coincidiendo con el enorme auge del motor de explosión y de la industria química del petróleo y sus derivados, un gran número de investigadores ha estudiado reacciones homogéneas en fase gaseosa de hidrocarburos y derivados de hidrocarburos, con oxígeno. La gran gama de productos encontrados en el análisis, tales como alcoholes, éteres, aldehidos, catonas, ácidos y peróxidos, aparte de los óxidos de carbono y el agua, que son siempre productos finales, hace suponer que la oxidación no se limite a la acción directa del oxígeno sobre el combustible, sino que tienen lugar otras reacciones secundarias cuyo grado de complejidad es grande.

En esta situación, las solas medidas de constantes de velocidad, orden de reacción y energía de activación de oxidación no proveen suficiente información para establecer de modo inequívoco y detallado el mecanismo.

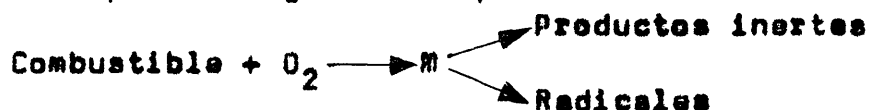
En el desarrollo de la investigación de la oxidación de hidrocarburos y compuestos oxigenados derivados de los mismos, que ha conducido a un copioso trabajo experimental ardua y difícil interpretación, se pueden distinguir fundamentalmente tres etapas: la primera, que abarca desde los últimos años del siglo XIX hasta el final de los años 20; la segunda, que comprende desde esta fecha hasta la mitad de los años 30, y la tercera, extendida desde este período hasta nuestros días.

En la primera etapa se descubren en la oxidación de los hidrocarburos algunos compuestos oxigenados de los ya mencionados, limitándose las investigaciones al terreno puramente químico, esto es, a la identificación de cuerpos intermedios estables y de productos finales de reacción. Se elaboran varios esquemas entre los que cabe citar el de "hidroxilación", desarrollado por BONE (1), el de "peroxidación", estudiado simultáneamente por BACH y ENGLER (2), y otros, todos los cuales tienen en común que no admiten reacciones en cadena.

En la segunda etapa, con el advenimiento de la teoría de reacciones en cadena de radicales libres, impulsada por SEMENOV (3) y su escuela, se abandonan los esquemas anteriores.

Esta teoría parte del supuesto de que los átomos y radicales libres juegan un papel muy importante en la reacción de oxidación. Estos tienen una alta actividad química debido a su valencia libre y pueden reaccionar con moléculas estables con una energía de activación casi nula. SEMENOV supone que la valencia libre de los radicales no se destruye durante la reacción con una molécula, ya que se crea un nuevo radical libre en lugar de aquel que desaparece; este último, reaccionando con una nueva molécula crea un tercer radical, y así sucesivamente. Tiene lugar, en definitiva, una cadena de transformaciones en la que únicamente la generación del primer radical supone un considerable consumo de energía, mientras que los demás eslabones exigen un consumo muy pequeño.

Más tarde, SEMENDV descubrió que algunas reacciones en cadena poseen la propiedad de ramificarse, esto es, una radical libre puede reaccionar con una molécula y producir radicales libres adicionales, alguno de los cuales puede propagar la cadena y el resto, comenzar nuevas cadenas. Pero la contribución más importante de este autor en el estudio del mecanismo de la oxidación es el concepto de ramificación degenerada, que esquemáticamente puede representarse por la siguiente expresión:



Esto quiere decir que la ramificación de la cadena se debe a la presencia del producto intermedio M, relativamente estable, que tiene una vida media del orden de segundos. M se forma de una cadena no ramificada y, en ciertas circunstancias, es capaz de reaccionar con el sistema, para dar productos inertes o radicales, que pueden iniciar la cadena primaria, originando más compuesto intermedio. Aunque la reacción de formación de radicales a partir de M se produzca en una proporción muy pequeña respecto a la descomposición en productos estables, esto es suficiente para dar a la reacción un carácter autoacelerado por la ramificación que produce.

Además, se descubrieron algunos fenómenos característicos de la oxidación, en ciertas condiciones de presión, temperatura y composición de la mezcla: las llamas frías y el coeficiente negativo de temperatura.

Las llamas frías fueron ya vistas en el año - 1929 en la oxidación de octenos por EDGAR, POPE y DYKSTRA (4). Son ondas de combustión de pequeña intensidad, características de la oxidación en fase gaseosa de sustancias orgánicas por debajo de 350-400°C. Emiten algo de calor y una luz azulada pálida (5). Se desplazan con lentitud - (5-25 cm/seg) y en un sistema estático originan un impulso de presión que sólo produce un pequeño incremento en la - presión final. Puede aparecer también más de una llama - fría en el mismo sistema. La temperatura de la llama fría es sólo 100-150°C más elevada que la temperatura de la mezcla circundante. En 1926, EMELEUS (6) comparó los espectros de llama fría de varios compuestos oxigenados, resultando ser idénticos. Años más tarde se comprobó que todos estos espectros coincidían con el espectro de fluorescencia del formaldehído excitado (7), pero la relación entre los cuantos de luz emitidos y el número total de moléculas reaccionantes es pequeña (10^{-6} a 10^{-16}).

La existencia de un coeficiente negativo de - temperatura en la velocidad de oxidación, es decir, el hecho de que en un determinado intervalo de temperatura, la velocidad de oxidación disminuye al aumentar aquella, ha sido comprobada por autores como PEASE y MUNRO (8), BEATTY y EDGAR (9) y NEIMAN y AIVAZOV (10), entre otros.

En la tercera etapa el principal problema que surge durante el estudio de la oxidación es el establecer con precisión el mecanismo cinético que dá cuenta del pro

ceder de la misma. Es obligado dilucidar la naturaleza de todas las sustancias que intervienen en la reacción, ya sean estables o inestables, como átomos y radicales libres. Pero esto es muy difícil, pues la química de radicales libres - aún no ha alcanzado el desarrollo necesario para poder determinar directamente estas sustancias. En sistemas que contienen oxígeno libre esta determinación se hace casi imposible. En las oxidaciones en fase gaseosa, tenemos que considerar la complejidad de la mezcla de reacción, donde al lado de un cierto número de radicales libres de naturaleza variable, están presentes también, en grandes cantidades, de 15 a 20 compuestos estables (reactantes iniciales, aldehídos, alcoholes, peróxidos, hidrocarburos, oxígeno, óxido de carbono y agua).

Entonces surge el dilema: abandonar el estudio o investigar por métodos indirectos que permitan salvar esta barrera que tanto dificulta el avance en la materia. La investigación en este tercer período ha seguido la segunda alternativa. El ataque indirecto del problema del mecanismo de reacción consiste en elaborar un esquema hipotético con los radicales libres que se sospecha que existe, a la luz de los resultados del análisis de productos estables de reacción. Una vez hecho esto, es posible establecer una secuencia de reacciones elementales con cada uno de estos radicales libres que, en conjunto, puedan dar cuenta de ciertos aspectos de la cinética del proceso. La validez de este esquema será un hecho siempre que los datos cinéticos que se puedan deducir de él estén de acuerdo con los resultados experimentales.

Puede decirse que esta aproximación ha sido un éxito en la mayoría de los casos. Su eficacia puede probarse por los varios esquemas de cadenas de radicales sacados a luz en este período, que permitieron describir con cierta exactitud un pequeño número de radicales libres que intervienen en la reacción de oxidación.

No puede decirse que el problema de la elucidación del mecanismo, empero, esté resuelto. Sólo se han establecido las etapas fundamentales del mismo, quedando una serie de aspectos esenciales todavía sin explicación, por lo que no puede considerarse concluido este tercer período en la actualidad. Su terminación no agotará sin embargo, la investigación de las reacciones de oxidación.

Quedan sin aclarar aspectos complementarios de la misma, tales como la naturaleza y multiplicidad de las llamas frías, el coeficiente anómalo de temperatura de la velocidad de reacción, la naturaleza del compuesto responsable de la ramificación degenerada, la aparición de olefinas entre los productos, la contribución de las paredes del recipiente de reacción, y otros. Nada definitivo puede decirse al respecto.

La oxidación de los compuestos oxigenados es análoga a la de los hidrocarburos, en sus rasgos esenciales si bien los límites de explosión y llamas frías se desplazan a presiones y temperaturas más bajas. La longitud de la cadena de la molécula y la clase de los sustituyentes influyen en la velocidad de oxidación. Se ha observado que la -

acetona se oxida más deprisa que el propano en condiciones análogas. Asimismo, los éteres se oxidan más aprisa que las parafinas (11). Si no hay más que grupos metilos en la molécula, por ejemplo, CH_3CH_3 , CH_3COCH_3 , etc., la velocidad de reacción es mucho menor que en los correspondientes compuestos que tengan grupos CH_2 . La introducción de un doble enlace disminuye también la velocidad, como se desprende de la comparación de hexano y hexeno (12). La introducción de oxígeno en la molécula debilita los enlaces C—H por lo que es de esperar que los compuestos oxigenados se oxiden más fácilmente que los correspondientes hidrocarburos. En efecto, (13), metanol, etanol y propanol reaccionan con oxígeno más rápidamente que metano, etano y propano.

En el caso de los acetales, que contienen oxígeno en la molécula, es de esperar también mayor facilidad para reaccionar con el oxígeno, ya que éste, introducido en el esqueleto de la molécula, debilita los enlaces C—H. Se podrá, por tanto, trabajar a presiones y temperaturas inferiores a aquellas en que normalmente se oxidan los hidrocarburos.

Los acetales son compuestos interesantes desde el punto de vista práctico ya que, añadidos a las gasolinas corrientes, los primeros términos de la serie aumentan el índice de octano (14) y, además, pueden utilizarse para preparar mezclas carburantes (15).

En el presente trabajo se ha llevado a cabo la oxidación en fase gaseosa del primer término de la serie de

los acetales lineales, metilal, encajando en las pautas de investigación que, en los últimos años, se siguen en el Departamento de Cinetoquímica del Instituto de Química Física "Rocasolano". Se ha dispuesto de abundante material bibliográfico sobre pirólisis de metilal y otros acetales lineales (16) (17) (18), así como de la oxidación de acetales cíclicos (19).

El conjunto de operaciones realizadas, que será someramente descrito más adelante, abarca el establecimiento de los rasgos esenciales de la oxidación de metilal, - que incluye reacción lenta, llamas frías y explosiones, - efecto del recipiente de reacción e influencia de aditivos químicos; se han llevado a cabo, además, análisis cuali y cuantitativos de productos, previo fraccionamiento a bajas temperaturas, principalmente por cromatografía de gases, - si bien se han utilizado otras técnicas para la determinación de peróxidos, tales como cromatografía de capa fina y espectrofotometría, y espectroscopia infrarroja y espectrometría de masas para identificar algunos compuestos reacios al método cromatográfico.

Finalmente, visto el éxito de la aplicación - del método de radioisótopos en problemas particulares de oxidación, se han realizado un conjunto de experimentos de oxidación de metilal - $2 -^{14}\text{C}$, que comprende la determinación de la actividad específica de los productos más importantes de reacción. De los resultados obtenidos, tal vez -

puedan aclararse algunos aspectos del mecanismo de la oxi
dación normal.

Las condiciones de trabajo han sido:

Temperaturas: 190 - 429 °C

Presiones, inferiores a 1 atmósfera

Relación acetal/oxígeno, comprendida entre 0,25 y 2,5.

II. TECNICAS EXPERIMENTALES

2.1. A P A R A T O D E V A C I O

El aparato de vacío en el que se han realizado los experimentos de este estudio es un aparato denominado de "método estático", el cual se caracteriza por constar de un recipiente de reacción de volumen perfectamente determinado, que ha de estar mantenido a temperatura constante; de un sistema capaz de medir las variaciones de presión de los reactivos, variable fácilmente convertible a concentraciones de los mismos, y, por último, ha de disponer de un montaje capaz de permitir la extracción de productos para su ulterior análisis.

2.1.1. ALMACENAMIENTO E INTRODUCCION DE REACTIVOS

El metilal, recién purificado por cromatografía preparativa, se guarda en el tubo desmontable B1, el cual se ha introducido previamente un poco de sodio hilado. Cuando se precise para una experiencia, se destila, previo vacío, sobre CO_2 sólido, al tubo B2 fijo. Desde aquí, se hace pasar abriendo la llave 2 al globo mezclador PC, calentado a unos 65° para evitar condensaciones.

El oxígeno se almacena en el globo G1, desde donde se conduce por intermedio de la llave 7 al mismo mezclador, donde ya está introducido el vapor de metilal. Las cantidades, prefijadas de antemano, se evalúan midiendo las presiones parciales de ambos gases mediante el manómetro de mercurio M1.

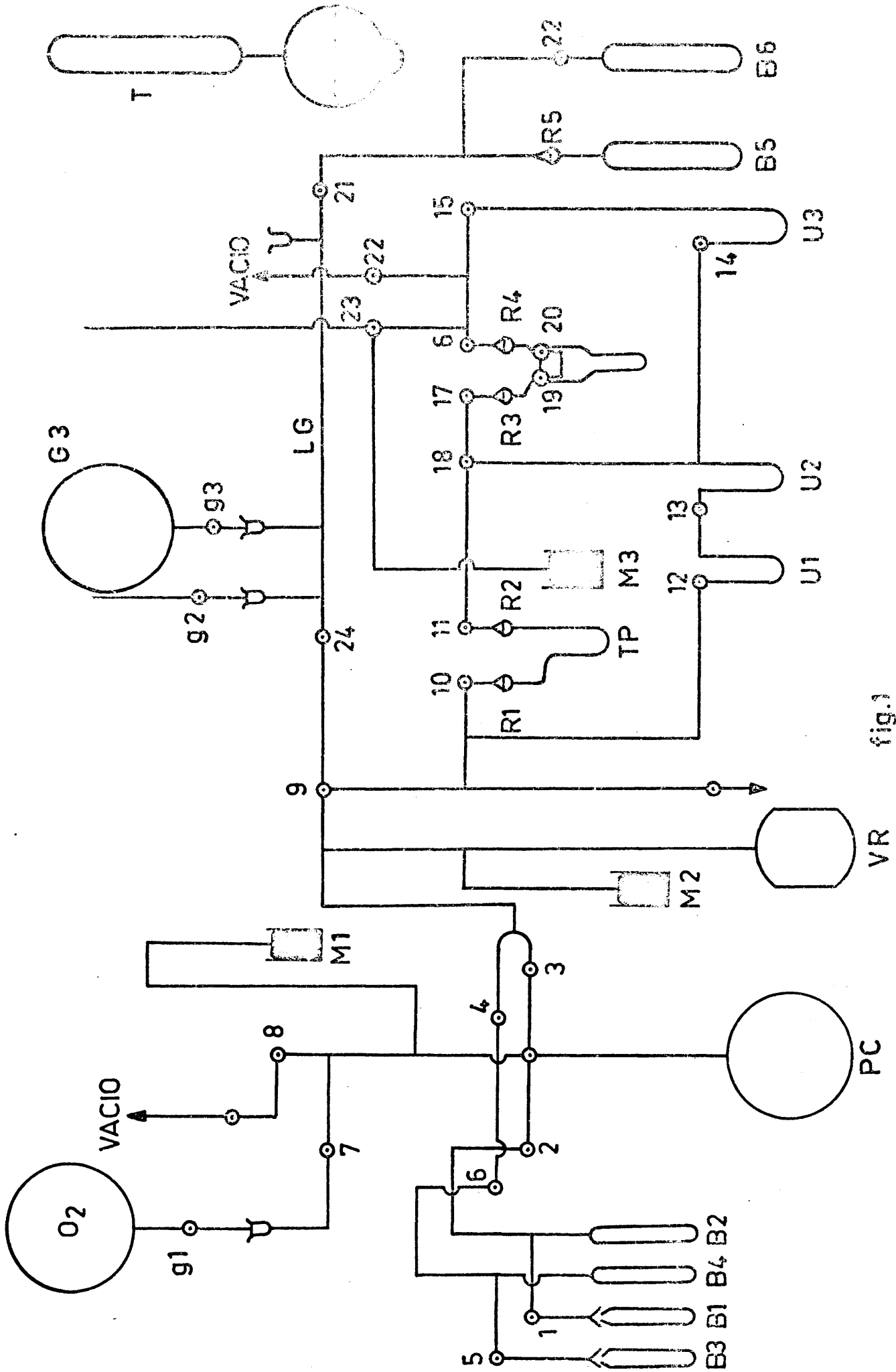


fig.1

Otros reactivos empleados para estudiar el posible efecto inhibitor o acelerador sobre la oxidación de metilal, tales como formiato de metilo y metanol, fueron almacenados en los tubos B3 y B4, y posteriormente introducidos al mezclador mediante las llaves 5 y 6.

Otros compuestos gaseosos, tales como etileno, monóxido de carbono, acetaldehído, nitrógeno, etc., se almacenaron en los globos G2, G3, situados en la parte superior derecha del aparato, llamada línea de globos LG, desde donde se enviaban a un tomamuestras de gases - TMG, cuando las necesidades de este trabajo lo requerían.

2.1.2. PRODUCCION DE VACIO

El vacío se consigue mediante el concurso de dos bombas de serie, una de ellas es mecánica de aceite, con la cual se puede lograr un vacío de 10^{-2} mm de Hg; la otra es una difusora de mercurio, que comunica con la anterior, descargando sobre ella los gases aspirados en el aparato, para ser evacuados a la atmósfera. El conjunto de estas dos bombas permite un vacío de 0,001 mm. Entre ambas se intercala un barboteador desmontable, enfriado permanentemente con N_2 líquido, con objeto de condensar los vapores de productos que no se extraen y evitar que pasen al aceite de la bomba mecánica.

2.1.3. ZONA DE REACCION

El reactor VR es un recipiente de vidrio Pyrex. La mezcla de reactivos llega desde PC hasta VR a -

través de la llave 3; además, comunica el reactor con la zona de análisis o de extracción de productos por medio de las llaves 9, 10 y 12 y dispone, asimismo, de un manómetro de mercurio M2 para medir las variaciones de presión habidas.

El reactor utilizado en la mayoría de los experimentos es cilíndrico, de 70 mm de diámetro y 70 mm. de altura, aproximadamente. Existe un espacio muerto entre el reactor y las llaves de acceso y salida. Para reducir al mínimo este espacio, se ha hecho de tubo capilar y, al mismo tiempo, el volumen correspondiente se hace menor enrollando sobre aquél hilo de calefacción, que evita condensaciones en los tubos. Teniendo en cuenta esto, el volumen muerto introduce en el volumen del reactor un error menor del 4%.

El recipiente de reacción va introducido en un horno eléctrico que consta de tres partes: tubo interior, aislante y armazón exterior. El tubo interior es de hierro y sus dimensiones son 35 cm. de longitud y 180 mm. de diámetro interior. Lleve grabada en su superficie externa una estría helicoidal que aloja en su interior tres resistencias de hilo Kanthal, de 11 ohmios cada una, que pueden funcionar en serie o en paralelo. El aislante está formado por una capa ligera de caolín cubierta de cartón de amianto, que fija la resistencia al tubo, una capa de magnesita de 40 mm. de espesor, conteni

de dentro de un cilindro de amianto, y un recubrimiento de lana de vidrio que se ha empleado también como aislante de la base del horno.

El armazón exterior, que contiene el horno, es de hierro, amianto y uralita, y tiene forma de paralelepípedo. La parte superior del tubo se cierra con un grueso disco de amianto que presenta orificios para la entrada de un par termoelectrico y el recipiente de reacción. Finalmente, mediante el par, se ha comprobado que no existen gradientes apreciables de temperatura, manteniéndose constante en un intervalo de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

2.1.4. EXTRACCION DE PRODUCTOS

El sistema de recogida de productos consta de un tren de tubos U1, U2 y U3, que comunican con el reactor mediante las llaves 9 y 12; de un tubo TP desmontable cuya misión es recoger muestras para analizar peróxidos, y que va fijo a dos rótulas, R1 y R2, y está provisto de las llaves 10 y 11; de un tomamuestras de gases TMG, también desmontable, fijo en las rótulas R3 y R4, que permite su sustitución por otros tomamuestras; de un manómetro de mercurio M3 capaz de medir las variaciones de presión en las zonas de análisis, y de una bomba Toepler T, de unos 500 ml. de volumen, que conecta mediante un tubo capilar al vacío, al manómetro y al tren de tubos en U.

Los órganos colectores de los productos se

diseñaron como tubos en U para aumentar la superficie de calefacción al objeto de disminuir la posibilidad de condensación en las paredes. Tanto éstos como el tubo que une a todos los componentes de la zona de análisis, se calientan mediante un enrollamiento de hilo plano Kanthal (4,76 ohm/m). La calefacción de los tubos en U se gobierna mediante un cuadro independiente provisto de autotransformador Omega M6-127, de 500 VA, un amperímetro radiométrico de 5 amperios, tres conmutadores especiales y las bornas precisas para conectar en paralelo las resistencias - de 12,5 (dos) y 15 ohmios de los tubos en U.

La toma de muestra de productos líquidos se ha llevado a cabo mediante un tubo de 1 cc. de capacidad conectado al aparato por medio de una rótula.

Para realizar la toma de muestra de productos gaseosos se han construido varios tomamuestras calibrados. Constan en esencia de un tubo en U con una llave de vacío de teflón en cada rama, con un puente de tubo capilar entre las dos llaves para facilitar el barrido de los tubos de conexión al cromatógrafo, antes de la introducción de muestra en el mismo. Los tomamuestras pueden calentarse mediante una resistencia enrollada cuando se desee evitar la condensación de algun producto.

2.1.5. CONTROL Y MEDIDA DE TEMPERATURAS

La temperatura se midió mediante un par ter

maelétrico del tipo Chromel-Alumel y un potenciómetro - 3387 B "Tinsley". La soldadura fría se mantuvo dentro de un tubo colocado en el interior de un vaso Dewar que con tenía hielo y agua destilada. La soldadura caliente se - mantuvo en contacto con la pared del recipiente de reac- ción mediante una resistencia de hilo de platino de 50 micras de diámetro y 56 ohmios. El termopar se ha cali- brado hasta 200 frente a un termómetro calibrado que a- precia las décimas de grado y frente a un par Pt/Pt-Rh por encima de esta temperatura. Como instrumento de cero se ha usado un galvanómetro "Multiflex". Más adelante se sustituyó el montaje del potenciómetro por un voltímetro digital Schneider Electronique VT 200.

La temperatura se ha controlado mediante un regulador electrónico, construido en el laboratorio de - Técnicas Especiales del Instituto de Química Física "Ro- casolano", que permite mantener una estabilidad de - $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ en el horno.

2.2. OBTENCIÓN Y PURIFICACIÓN DE PRODUCTOS EMPLEADOS

2.2.1. Productos comerciales

Metano, etano y etileno.— Se utilizaron gases procedentes de Phillips Petroleum Co. denominación "Research grade", que corresponde a una pureza de 99,98% en volumen.

Dióxido de carbono.— Se obtuvo a partir del CO_2 sólido comercial. Una vez desgasificado, se dejó evaporar a un globo haciéndolo pasar a través de un borboteador enfriado con CO_2 sólido en acetona. Se comprobó su pureza por cromatografía de gases.

Nitrógeno.— Se empleó nitrógeno comercial de la S.E.O. calidad A 28, que corresponde a 99,8% de pureza. Se introdujo en el aparato pasándolo a través de un tubo enfriado a la temperatura de nitrógeno líquido.

Oxígeno.— El oxígeno suministrado por la S.E.O. es de una calidad A 29, a la cual se asigna un 99,9% de pureza, siendo las principales impurezas argón, nitrógeno y agua. Se almacena en globos que se llenan en el aparato de vacío, haciendo destilar una porción de oxígeno procedente de la botella, después de condensado en un baño de nitrógeno líquido.

Acetaldehído.— De la marca FLUKA AG Buchs SG. Para evitar la formación de polímeros, se abrió una ampolla de 100 ml y se llenó un globo, metiendo el resto en ampollas de 25 y 5 ml., las cuales se cerraron a vacío. Se ha com-

probado por cromatografía de gases que el acetaldehído dado en fresco polimeriza, siendo deseable para su utilización el procedimiento descrito anteriormente.

Formiato de metilo.— De la marca suiza FLUKA. Contenia un 1,7% de metanol, por lo que se destiló dos veces hasta conseguir una pureza superior al 99,5%.

Metilal.— De la marca FLUKA. Contenia más del 10% de metanol. Se purificó por cromatografía preparativa y se mantuvo sobre sodio hilado desapareciendo todo el alcohol metílico y las trazas de agua que pueden formarse debido a su fácil hidrólisis.

Metanol.— De la marca CARLO ERBA. Pureza superior al 99,6%.

Acido acético.— De la marca REAGENZIE MERCK. Contiene un 0,15% de agua.

Aire.— Se hizo pasar aire atmosférico a través de nitrógeno líquido, con lo que se elimina el anhídrido carbónico y la humedad que pudiera contener.

Productos peroxídicos.— Procedentes de la Elektrochemische Werke München, Diprosa nos facilitó gratuitamente muestras de estas sustancias. El grado de pureza era variable.

Otras sustancias.— Tales como ésteres, cetonas, -

hidrocarburos, etc. se emplearon como disolventes o patrones cromatográficos y procedían de diversas casas comerciales. Casi siempre tenían la pureza necesaria, salvo algunos como dimetil acetal, al cual se le quitó el agua tratándolo con sodio hilado.

2.2.2. Productos de síntesis

Eter dimetílico.— Se ha obtenido (20) calentando lentamente a reflujo hasta 140° , una mezcla de ácido sulfúrico y metanol. Se favorece el desprendimiento del éter, haciendo gotear agua destilada al final de la reacción. Se purifica pasándolo a través de KOH y Cl_2Ca (21), recogiénolo a la temperatura del CO_2 sólido. Finalmente se redestila a la temperatura del nitrógeno líquido.

Eter etil metílico.— Se ha obtenido por el procedimiento de VOGEL (22), haciendo reaccionar yoduro de metilo con alcoholato sódico. Se partió de 4,5 g de sodio hilado sobre el que se fué vertiendo poco a poco 115 cc de alcohol etílico para obtener el alcoholato sódico. El matraz se conectó a un refrigerante, unido éste, a su vez, a un borboteador enfriado con CO_2 sólido para recoger el éter desprendido. Por la tubuladura lateral se introdujeron poco a poco 12 cc de ICH_3 , calentando a reflujo durante dos horas. El éter metil etílico condensado en el borboteador se almacenó, por último, en un globo.

Monóxido de carbono.— Se preparó mediante la - reacción de ácido sulfúrico concentrado sobre ácido fórmico (23). La reacción se efectuó en una bomba Toepler, a la cual se le hizo vacío estando condensados ambos reactivos en N_2 líquido. Una vez desgasificadas estas sustancias, se subió lentamente la temperatura. El gas desprendido se hizo pasar a través de un burbotador enfriado - con N_2 líquido y se almacenó. Su pureza se comprobó por - cromatografía.

Formaldehído.— Se preparó hirviendo a reflujo durante una hora agua y paraformaldehído. Se filtró y se valoró la solución, según el procedimiento descrito por Walker (24), resultando tener un 22% en peso de paraformaldehído, estable largo tiempo sin polimerizar a menos que - la temperatura exceda de 15° .

Se determinó exactamente la concentración de la disolución añadiendo una solución concentrada de sulfito - sódico para obtener ácido hidroxisulfónico (25) formándose simultáneamente hidróxido sódico (que corresponde estequiométricamente con el formaldehído presente en la disolución), el cual, previa neutralización de la disolución de sulfito sódico, se valoró con ácido clorhídrico 1N.

Carbonato de metilo.— Se preparó según el procedimiento de Kling et alia (26), añadiendo sobre cloroformio to de metilo una vez y media la cantidad teórica de alcohol

metílico. La mezcla se mantuvo a reflujo y agitación hasta que desapareció el olor de cloroformato, rectificándose acto seguido. El destilado se lavó varias veces con agua, se secó y destiló de nuevo. El éter así obtenido era muy puro y no necesitó ningún tratamiento. Se le hizo un espectro infrarrojo y se comparó con uno existente en la bibliografía, resultando ser idénticos (27) (28).

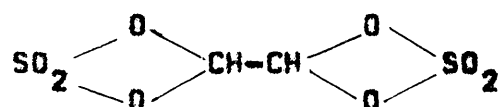
Formiato de metoximetilo.— Se sintetizó en varias etapas: a) se preparó formiato de plomo añadiendo lentamente ácido fórmico a una papilla de litargirio (29). El cambio de color del precipitado permite seguir la reacción. Se filtró y secó en un desecador de vacío, durante ocho días. b) se mantuvo a reflujo unas horas el formiato de plomo mezclado con tres veces la cantidad teórica de éter clorodimetílico. Se decantó y se destiló. No se obtuvo ninguna fracción bien definida de formiato de metoximetilo, pero la fracción recogida permitió comparar los cromatogramas obtenidos en diferentes columnas cromatográficas con los de los productos de oxidación de metilel, con fines de identificación. Se desechó el procedimiento de purificación por cromatografía preparativa, ya que este compuesto se hidroliza fácilmente, dando ácido fórmico, agua y formaldehído.

El espectro de masas del pico cromatográfico en cuestión dio ión molecular de pequeña abundancia a $m/e = 90$

e iones a m/e 75, 61, 45 y 31, que están de acuerdo con la estructura de la molécula original de formiato de metoximetilo.

Tetrametil acetal del glioxal.— $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CHCH}(\text{OCH}_3)_2$

La síntesis de este compuesto se realizó en dos etapas. En la primera etapa se sintetizó sulfato de glioxal



siguiendo las indicaciones de Arnell y colaboradores (30). Se hizo reaccionar tetracloreto de carbono con ácido sulfúrico fumante en presencia de sulfato de mercurio como catalizador, agitando a 50 - 50°C hasta que se separó el sulfato de glioxal en forma de finas agujas. Se separaron por filtración, se lavaron con tetracloreto de carbono y se secaron a 40 - 50°C.

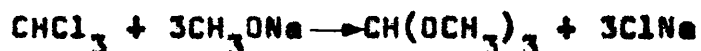
En la segunda etapa se obtuvo el acetal tetrametílico del glioxal a partir del sulfato de glioxal obtenido. Se ha seguido el método de Fisher y Taube (31). Se obtuvo una suspensión de sulfato de glioxal en alcohol metílico absoluto y se calentó a reflujo durante unas 20 horas. Se extrajo con éter y se neutralizó el residuo con solución de NaOH al 10% saturada de ClNa. Se separó el precipitado formado, extrayendo con más éter. Reunidos los extractos, se secaron con SO_4Na_2 anhidro y se dejó -

evaporar gran parte del éter a la temperatura ambiente.

El producto se purificó por cromatografía preparativa en columna analítica de Carbowax 1540 al 25% sobre celita en condiciones isotermas a 140°C. El análisis elemental del producto dió como resultado: calculado para $C_6H_{14}O_4$: C, 48%; H, 9,33%; encontrado: C, 48,21% - H, 9,46%.

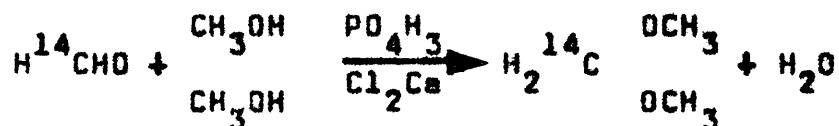
Trimetoximetano. - $CH(OCH_3)_3$

Se sintetizó por reacción entre cloroformo, alcohol metílico y sodio (32), de acuerdo con la ecuación:



En primer lugar, se disolvió sodio hilado (3 g) en metanol en exceso (40 cc) para formar alcoholato sódico, después se añadió lentamente cloroformo (3,5 cc) agitando para facilitar la reacción. Al mezclarlos, se formó un precipitado blanco de cloruro sódico, pero, para completar la reacción se calentó a reflujo durante unas horas. Se filtró, se lavó el precipitado, incorporando el líquido del lavado al filtrado y se destiló.

Metilal - 2 - ^{14}C . - Se ha preparado por reacción entre paraformaldehído radiactivo y metanol en presencia de ácido fosfórico y cloruro cálcico como catalizador - (33), según el esquema:



La síntesis se llevó a cabo previamente varias veces con paraformaldehído inactivo, con objeto de ajustar las condiciones experimentales, de modo que el rendimiento fuese máximo. Una vez ajustadas, la síntesis - se realizó como sigue.

En un matraz de 50 cc se introdujeron 0,5 mCi - de paraformaldehído de actividad 145 microcurios/mg - procedente de The Radiochemical Center, Amersham. A continuación se añadieron por este orden: 2,5 g de paraformaldehído inactivo, 1,5 g de ClCa , 12 cc de metanol y 0,4 cc de ácido fosfórico. Experimentalmente se comprobó que el rendimiento de la síntesis es máximo cuando se añaden 0,6 g de ClCa por gramo de paraformaldehído, de ahí que se añadieron precisamente 1,5 g de dicho catalizador.

Se destiló, recogién dose la fracción en la que se supuso estaba el metilal, a 41°C . Un cromatograma - de la misma reveló que ésta era un azeótropo de metilal-metanol. Para purificar el metilal se ideó un procedimiento que consiste en lo siguiente: se echó la mezcla sobre un tubo que contenía sodio hilado, agitando y calentando simultáneamente hasta que el precipitado de alcoholato formado rodeaba por completo al sodio que no había reaccionado, impidiendo el proceso. El tubo se conectó a un condensador de reflujo para evitar pérdidas de metilal. Antes de quitar el refrigerante se mantuvo el tubo durante unos minutos en un baño de hielo. Se -

llevó dicho tubo a un aparato de vacío, desde donde se destiló al líquido a un segundo tubo también con sodio hilado, repitiéndose el proceso de agitación y calefacción, comprobándose por cromatografía de gases que con este segundo tratamiento de purificación se conseguía metilal prácticamente puro, de más del 99,5%, el cual se almacenó en el aparato de vacío, permanentemente enfriado con CO_2 sólido para evitar pérdidas.

El rendimiento global de la síntesis fué del - 62% referido al paraformaldehído.

2.3. MÉTODOS DE ANÁLISIS

2.3.1. Cromatografía de gases

Los análisis cualitativos de productos de la oxidación de metilal fueron llevados a cabo a varias temperaturas y relaciones metilal/oxígeno: 224°, R = 1; 256°, R = 1 y 218°, R = 5.

Los productos formados se extranjerón por condensación en un borboteador a la temperatura del anhídrido carbónico sólido o del nitrógeno líquido, al mismo tiempo que los no condensables se recogían en la bomba Toepler. Los productos condensados se destilaron a un pequeño tubo, de donde se fueron tomando partes alícuotas para llevar a cabo análisis en diversas columnas - cromatográficas. Los gases no condensables contenidos en la bomba Toepler fueron comprimidos a un tomamuestras de gases y llevados a un cromatógrafo con llave - incorporada para inyecciones gaseosas.

2.3.1.1. Cromatógrafos utilizados

Los cromatógrafos utilizados en este trabajo son todos ellos de la casa Parkin Elmer y se describen a continuación.

Modelo F - 20. Dotado de detector de ionización de llama (D I). Funciona con columnas de 2,7 mm de diámetro interno. En él se realizaron la mayor parte de las identificaciones de productos.

Modelo 116 - E. Está equipado con detectores de conductividad térmica de termistores (C T). Se utiliza con columnas de 4 - 6 mm de diámetro interno y en él se llevaron a cabo algunas identificaciones. Se instaló un dispositivo que permite la inyección de gases contenidos en un tomamuestras.

Modelo F - 7. Está provisto de sistema de doble columna y detector de ionización de llama y de conductividad térmica de hilos calientes (C T H). Se utiliza con columnas de 4 - 6 mm de diámetro interno y está dotado de programador de temperaturas. También tiene un dispositivo que permite hacer inyecciones gaseosas, y en él se realizaron los calibrados de las sustancias puras y los análisis cuantitativos de productos tanto condensables en N_2 líquido como incondensables en CO_2 sólido, excepto los peróxidos que se analizaron aparte.

Modelo F - 21. Es preparativo y está dotado de detector de llama y de memoria electrónica para su funcionamiento automático aunque puede manejarse también a mano. Se ha utilizado en la purificación de metilal y tetrametil acetil de glioxal.

2.3.1.2. Columnas empleadas

Se utilizaron fases estacionarias de variada polaridad para que la identificación fuese inequívoca. En la tabla 1 se reseñan las más importantes.

TABLA 1

Columna	Gas portador	Detector
Ucon oil LB 550 x.....	N ₂ , He	DI, CTH
Sebacato de di-2-etil-hexilo	N ₂ , He	DI, CTH
Escualano	N ₂ , He	DI, CTH
Carbowax 1540	N ₂ , He	DI, CTH
Adipato de bis-metoxi-etilo	N ₂	DI
Gome silicona XE-60 ..	He	CTH
BRUK - 25-10-35-30 ...	N ₂	DI
Gel de sílice	He	CT
Carbón activo	H ₂ , A	CT, CTH
Porapak Q	H ₂	CT, CTH
Ethofat + ácido m-ftálico	He, H ₂	CT, CTH

2.3.1.3. Identificación de productos

La identificación se ha hecho comparando los tiempos de retención de los compuestos puros en varias columnas, con los correspondientes a los cromatogramas de productos. A ^{ve}ces hizo falta recurrir al espectro infrarrojo, e incluso, algunas medidas basadas en la espectrometría de masas hubieron de realizarse para completar datos.

De esta manera se identificaron los siguientes compuestos:

éter dimetílico	formaldehído
éter metil etílico	ácido acético
formiato de metilo	oxígeno
metilal	metano
acetaldehído	monóxido de carbono
dimetil acetal	hidrógeno
metanol	dióxido de carbono
etanol	eteno
carbonato de metilo	etileno
agua	tetrametil acetal de glioxal
formiato de metoximetilo	

En la identificación de productos de oxidación en presencia de poco oxígeno, se detectaron trazas de ácido fórmico.

Algunos de estos cuerpos han debido sintetizarse al no disponer de ellos, por lo cual la identificación ha sido laboriosa, contando además con su posterior purificación.

Las cuatro primeras columnas han servido para - identificar los siguientes productos: acetaldehído, - éter dimetílico, metilal, dimetil acetal, metanol, etanol y formiato de metilo. La identificación de dimetil acetal, que se encuentra en muy pequeña cantidad en la mezcla reaccionante, se ha confirmado en las columnas XE - 60, BRUK y Ucon oil LB 550 X. En columnas de ethg

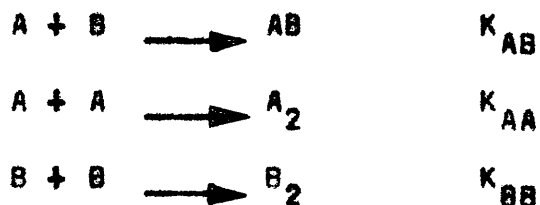
fat (7,5%) más ácido m-ftálico (5%) se han identificado agua, formaldehído y ácidos. Metano, monóxido de carbono, hidrógeno y oxígeno, en una columna de carbón activo. Etano, etileno y dióxido de carbono, en columnas de gel de sílice, carbón activo y Porapak Q.

Una vez identificados todos estos compuestos, quedaron todavía en los cromatogramas varios picos correspondientes a compuestos desconocidos. Se realizó una búsqueda detallada, registrando cromatogramas de diversos acetales, aldehídos, cetonas, éteres, alcoholes, etc., con resultado negativo. La identificación en el Departamento de dos sustancias, 1,3 - dioxolano - 2 - ona y 1,3 - dioxolano - 4 - ona, entre los productos de oxidación del 1,3 - dioxolano (19), nos hizo sospechar que el ataque primario de la molécula de oxígeno sobre la de metilal tendría lugar tal vez, de forma análoga a como sucede en dioxolano, formándose carbonato de metilo (dimetoxi cetona) y formiato de metoximetilo, respectivamente. Se sintetizaron estos compuestos y se logró identificarlos como productos de oxidación de metilal por coincidencia de los tiempos de retención en columnas de secualeno, carbowax 1540, Porapak Q, y otras. La identificación de dichos compuestos ha sido muy interesante para la interpretación del mecanismo de la oxidación de metilal.

Teniendo en cuenta la presencia de eteno, que se formaría por recombinación de radicales metilos y de dimetil acetal, que podría originarse por combinación de metilos con radicales procedentes de metilal, fué preciso aceptar que en el sistema reaccionante - existían los radicales $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ y $\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OCH}_3)_2$ en concentración apreciable. Una manera de comprobar la existencia de este último radical sería demostrar la presencia entre los productos de reacción del dímero formado por recombinación, es decir, tetrametil acetal de glixal (tetrametoxi etano), según la ecuación



que constituiría un producto final de reacción, formado en pequeña cantidad. Un cálculo aproximado basado en la teoría de choques nos permitió averiguar si la cantidad de tetrametoxietano que se formaría en nuestras condiciones experimentales, sería detectable o no por cromatografía de gases. Cuando coexisten los procesos siguientes:



existe la siguiente relación (34) entre las constan-

tes de velocidad:

$$\frac{K_{AB}}{\sqrt{K_{AA} K_{BB}}} = 2$$

en donde pueden sustituirse las constantes por las -
concentraciones, con suficiente aproximación. Si A
es el radical metilo y B el $\dot{C}H(OCH_3)_2$, AA es eteno y
BB es el dímero del metilal, por tanto, AB es dimetil
acetel. Midiendo las cantidades de eteno y dimetil -
acetel formados en la oxidación de metilal a 218°,
R = 5, (presión inicial 240 mm) al cabo de 14 minutos
de reacción, que fueron, respectivamente, 0,22 y 0,28
micromoles, se calculó que habría de formarse 0,09 mi
cromoles de tetrametoxietano, cantidad que sí es detec
table por cromatografía de gases. Se sintetizó el cuer
po y se logró identificarlo en columnas de Carbowax
1540, XE - 60, Apiezon, sebacato de di-2-etil-hexilo y
Ucon oil LB 550 X, coincidiendo en todas ellas un pe
queño pico registrado entre los productos de oxidación
con el pico del compuesto sintetizado.

2.3.1.4. Preparación de la columna para - análisis cuantitativo

El uso de soportes a base de polímeros de
hidrocarburos fluorados se recomienda en cromatografía
de gases para el análisis de muestras muy polares, es-

pecialmente agua, siendo quizá el teflón-6 el más utilizado (35). La dificultad de obtener columnas de buena - eficacia se debe especialmente a la baja energía de su superficie y a la facilidad que presentan sus granos de sinterizarse. Varios autores han descrito procedimientos eficaces para preparar el relleno e introducirlo en la columna cuando éste no es larga.

Nosotros habíamos preparado anteriormente, de acuerdo con las instrucciones de Kirkland (36), una columna de 6 m de 7,5% de Ethesat 60/25 (monosteato de polioxiestileno) + 5% de ácido m-ftálico, sobre Chromosorb T 40/60 mallas/cm², pero no resolvía bien todos los picos, por lo cual decidimos hacer una columna más larga. Se utilizó tubo de acero de 1/4 de pulgada y 14 m de longitud, enrollado en espiral de 11 cm de diámetro, con un tramo recto en su interior de unos 40 cm de longitud. Para ello se preparó el soporte enfriando en nieve carbónica, temperatura más eficaz que 0° para deshacer los grumos. Para evitar la humedad, los frescos no se abrieron hasta adquirir la temperatura ambiente. En la preparación del relleno se siguió también el método de Kirkland, aunque la agitación se realizó sin espátula, inclinando a uno y otro lado el - cristizador para mover los granos del soporte. Se empleó metanol como disolvente. Los 170 g de teflón -

utilizados se trataron en porciones sucesivas de unos 30 g cada una. Se secó a unos 100° en corriente de N_2 , se tamizó en frío y los grumos separados se deshicieron por enfriamiento y agitación. Pudo así aprovecharse más del 95% de relleno preparado inicialmente, y ya sin grumos, se repartió en frascos de plástico, poniendo 15 o 20 g en cada uno. La columna se llenó por un procedimiento derivado del de Leundault y Guiochon (37). Se tapó un extremo con lana de vidrio, e introduciendo la columna en hielo, se llenó por gravedad el trozo recto, empleando un embudo de 1,5 mm de diámetro que se introdujo en el tubo, mientras se hacía vibrar con un Vibro-Graver de la casa B.V.I.

El relleno, en frascos de plástico, se enfrió en nieve carbónica, se agitó fuertemente antes de sacarlo y se liberó de algún grumo que pudo quedar antes de ponerlo en el embudo. Empleando sólo dos o tres gramos cada vez, el relleno pasó rápidamente a la columna, sin calentarse ni humedecerse apreciablemente.

Una vez llenado el tramo recto de columna, se hizo pasar N_2 seco mientras se vibra fuertemente la columna unos segundos a fin de que el relleno pasara a ocupar las primeras espiras. Esta última operación se realizó fuera del depósito del hielo. La operación se repitió hasta el llenado total de la columna.

Interesa ante todo evitar que el soporte se caliente y que coja humedad, por lo que hay que trabajar con rapidez y empleando pequeñas dosis. Las obstrucciones en la columna sólo se presentaron al usar otros métodos, como succionar por vacío (37), llenar sin enfriar la columna, empalmar el embudo al tubo con una goma o emplear mayores cantidades de relleno cada vez. En cualquier caso se eliminaron poniendo una fuerte presión de N_2 (unos $1,8 \text{ Kg/cm}^2$), mientras se golpeaba fuertemente la columna con un objeto duro.

Respecto a la caída de presión en la misma, hay que tener en cuenta que al principio basta emplear $1,2 \text{ kg/cm}^2$ de N_2 , pero al final hay que subir a 2 kg/cm^2 , si se quiere obtener un peso apreciable de gas. Si en estas condiciones se soltara la goma, el relleno saltaría hacia atrás, empujado por la presión del interior. Por tanto, al terminar de vibrar hay que bajar lentamente la presión del menorreductor y esperar hasta media hora o más a que cese el paso de gas, evitando toda clase de fugas entre el menorreductor y la columna.

Con estas precauciones, hemos conseguido empaquetar la columna de 14 m de longitud, a razón de 12 g por metro. La eficacia obtenida es de unos 300 platos teóricos por metro, pero todavía no resolvía perfectamente todos los picos, por lo que se optó por empalmar

a ésta otra columna de 4 m con las mismas fases estacionarias, y aún otro tramo de 1m conteniendo dichas fases y un 1% de Carbowax 1540 para mejorar la separación de dimetil acetal y metanol. En conjunto, 19 m - de columna.

2.3.1.5 Calibrados cromatográficos

En la columna cuya preparación hemos descrito - en 2.3.1.4, se calibraron las sustancias condensables. tales como éteres, metilal, metanol, formiato de metil_ lo, etc., preparando por pesada mezclas de 3 a 5 sustancias en pequeños frascos herméticamente cerrados - provistos de un tapón de goma, e inyectando diferentes cantidades de estas mezclas. Se tomó como referen_ cia el metilal, del cual se hizo aparte un calibrado - absoluto inyectado como gas. Disponiendo de éste, que da moles de metilal/área de metilal, es muy fácil com_ binarlo matemáticamente con cada uno de los calibra_ dos relativos a las demás sustancias, obteniendo de - este modo sus calibrados absolutos.

Además de metilal, fueron calibrados en fase gase_ sa acetaldehído, éteres dimetílicos y etil metílico, - metano, etano, etileno, óxidos de carbono, hidrógeno, oxígeno, inyectando diversas presiones de gas, previa - determinación de la temperatura y del volumen del tom_ muestras. No se comete mucho error al suponer que estos gases cumplen la ecuación de estado $PV = nRT$, ya que-

la presión y la temperatura son bajas, por lo que es fácil pasar de mm Hg de sustancia/área de sustancia, obteniendo las correspondientes rectas de calibrado.

2.3.1.6. Realización de análisis cuantitativos

Los productos condensables se recogieron a la salida del reactor poniendo sendos vasos Dewar con N_2 líquido en los tubos U1, U2 y U3, yendo a pasar - los gases permanentes al Teopler T. Desde allí se - destilaron al tomamuestras IMG, dotado de hilo calefactor, haciéndose funcionar asimismo la calefacción de los tubos en U; la temperatura alcanzada en éstos es suficiente para que no se produzca condensación.

Se desconecta el tomamuestras y se lleva al cromatógrafo, dotado de un sistema de calefacción en la - llave y en los tubos de conexión con el tomamuestras. En el análisis de esta fracción se comienza a 50° - hasta la elución de metilal, programándose en este - punto la temperatura hasta hasta 130° a una velocidad de calentamiento de $r = 1,25^\circ/\text{minuto}$, hasta que el - último pico es eluido. El gasto de gas portador (H_2) es de 50 ml/minuto. Para evitar un cromatograma demasiado largo, se trabaja con velocidad de papel de - 5 min/pulgada. Las áreas de los pices se miden automáticamente con un integrador de disco modelo 252 - A - de Honeywell.

En el mismo cromatógrafo se analizan los restantes picos. Se duplica experimento para el análisis de hidrógeno, cuyo pico no se vería utilizando como gas portador el propio H_2 . Se analiza en una columna de carbón activo Sutcliffe tipo 208 - C, 30 - 40 mallas, que funciona con argón, 40 ml/min, a 60° y 2 min/pulgada de papel. En esta misma columna, cambiando argón por hidrógeno se analizan O_2 , CO y CH_4 , los cuales se recogen en el trapo para separar los productos condensables a la temperatura del CO_2 sólido. Otra alícuota del Trapo se utiliza para analizar CO_2 , C_2H_4 y C_2H_6 en una columna de Porapak Q de 2 m de longitud, a 40°, 75 ml de H_2 /min y 2 min/pulgada de papel. El análisis cromatográfico completo de productos exige, pues, tres experiencias: dos condensando en N_2 líquido y una, en CO_2 sólido.

2.3.2. Análisis de peróxidos

2.3.2.1. Síntesis bibliográfica

El análisis de peróxidos tiene gran importancia en el estudio de las reacciones de oxidación, ya que estos compuestos juegan un papel importante en el mecanismo.

No obstante, este análisis no puede ser general porque la actividad química de estos cuerpos es muy diferente, y, dentro de un mismo grupo, varía mucho - además la actividad de los distintos miembros.

Los peróxidos orgánicos, de acuerdo con su estructura química se pueden clasificar (38) en los siguientes tipos:

TABLA 2

R, alquil, alquilaril	Peróxido
HOOH	Peróxido de hidrógeno
ROOH	Hidroperóxido de alquilo
ROOR'	Peróxido de dialquilo
RCOOOH	Perácido
RCOOR'	Peréster
$\text{RR}'\text{C}(\text{OH})\text{OOH}$	Peróxido de hidroxialquilo
$\text{RR}'\text{C}(\text{OOR}'')_2$	Gem-diperóxido, peracetel

En comparación con los demás enlaces que el oxígeno pueda formar, el enlace $-O-O-$ es bastante inestable por lo que los peróxidos orgánicos son relativamente lábiles, produciendo radicales en su descomposición. La determinación de la cantidad de peróxido de una muestra puede hacerse de varias formas:

a) Valoraciones.- Frente a un reductor los peróxidos liberarían yodo, por ejemplo, en las yodometrías. Pero los peróxidos pueden descomponerse de dos maneras: homolítica y heterolíticamente (39). Además, la forma de descomposición es distinta, según los diferentes grupos de peróxidos, e incluso para peróxidos homólogos. La capacidad de reducción de los peróxidos disminuye en el orden (40): perácidos, hidroperóxidos, perésteres, peróxidos de dialquilo. En la reducción yodométrica, por ejemplo, nos encontramos con mayores dificultades, a medida que descendemos en el orden citado. Así, encontramos peróxidos que liberan yodo a temperatura ambiente (41), mientras que otros, han de someterse a ebullición (42), y, finalmente, ciertos cuerpos peroxídicos no reaccionan con yoduro potásico sin la presencia de catalizadores (43).

Esta es idea de la complejidad de estas valoraciones, máxima si tenemos en cuenta que la reactividad de los peróxidos es muy diversa, aún dentro de compuestos de una misma familia.

También se han intentado otras valoraciones con permanganato (41) y con óxido arsenioso (43).

En esta situación, no encontramos muy coherente tratar de diferenciar peróxidos por estos métodos, - como algunas veces se ha hecho, (44) salvo en mezclas muy simples.

b) Cromatografía de gases.- Tiene el inconveniente de - la inestabilidad de estos compuestos, a la temperatura de trabajo de la columna. Sólo se han podido analizar con éxito (45) (46) hidroperóxido y peróxido de butilo terciario y algún otro peróxido. En la mayoría de los casos, los cuerpos peroxídicos se descomponen, salvo - el de hidrógeno, estable hasta 450°.

c) Otras técnicas cromatográficas.- La cromatografía - de columna se utiliza extensamente para la purificación de peróxidos (47) (48). Los adsorbentes son de varios tipos: a veces, se emplean óxidos de metales ligeros (47); otras, utilizan columnas de celulosa impregnada de etilen glicol (49). La cantidad de muestra y - la volatilidad limitan seriamente este método.

La cromatografía de papel en fase invertida, - con papel tratado con sustancias menos polares que el agua (50), ha dado resultados aceptables en la separación de mezclas complejas de peróxidos de diferente peso molecular. Las manchas se hacen visibles con diversos reveladores, de los cuales son muy sensibles la -

p - amino dimetil anilina (38) y la N,N'-dimetil-p-fenilendiamina (51).

La cromatografía de capa fina ha reemplazado últimamente a la de papel en la mayoría de sus aplicaciones, entre ellas el análisis de peróxidos. Se han obtenido buenas separaciones de diversas mezclas sobre el gel de sílice (51) (52). Como es lógico, los reveladores que se utilizan son comunes a los de cromatografía de papel.

Hemos utilizado tiras de gel de sílice de 20 x 5 cm tipo SA de la Gelman Instrument Co., tratadas con una de las soluciones que Cartledge y Tipper (53) emplearon para cromatografía sobre papel: 5% de etilenglicol en acetona. Asimismo, seleccionamos una fase móvil compuesta por una disolución de N-butanol al 10% en éter de petróleo 90-100°.

e) Análisis polarográfico.- Puede ser un método útil - cuando se trata de diferenciar entre agua oxigenada y peróxidos orgánicos (54), pero no sirve para mezclas de peróxidos de parecida estructura, a pesar de haber probado multitud de disolventes y diversos electrodos (55) (56), ya que es imposible distinguir los potenciales de semionda respectivos.

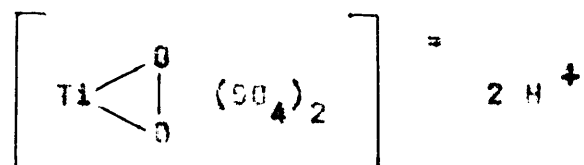
2.3.2.2. Métodos utilizados

2.3.2.2.1. Espectrofotometría

Se han venido utilizando para la determinación -

de algunos peróxidos, los cambios de color que experimentan en la combinación con diversos reactivos, como ácido nítrico (57), sulfato de titanio (58), azul de metileno (59), tiocianato ferroso (60), y otros. De todos estos compuestos, se obtiene mayor sensibilidad con azul de metileno.

El procedimiento utilizado por nosotros emplea el sulfato de titanio (IV), que forma con el ión O_2^{2-} , en solución sulfúrica, un complejo de color amarillo-naranja, el cual se ha asignado la posible estructura:



Se determinó previamente, mediante un espectrofotómetro Beckman DU, que eran 4.100 Å^0 la zona del espectro donde la absorbancia de este complejo era máxima. Se observó que ésta disminuía con el tiempo, primero con rapidez, y, con más lentitud, al cabo de una hora aproximadamente (fig. 2). La disminución de la absorbancia se comprobó en diferentes condiciones de presión de metilal y concentraciones de reactivo. De acuerdo con Pohimer (61), la magnitud de la hidrólisis de los peróxidos en agua oxigenada depende también de la temperatura, por lo que en algunos casos es imprescindible calentar si quiere obtenerse resultados cuantitativos. Hemos tenido esto en cuenta, así que se ha seguido el segundo

procedimiento: se recoge la muestra por condensación a la temperatura del N_2 líquido y se añaden 3 cc de H_2SO_4 1:5. A 1 cc de esta solución se añaden 2 cc de reactivo (solución de $(SO_4)_2Ti$ con H_2SO_4 al 20%) y se calienta a 60° durante 10 minutos. Se completa hasta 5 cc con H_2SO_4 1:5 en un metraz aferado y se mide la absorbancia frente a una célula que contiene reactivo y solución 1:5 en la relación 2:3. En la fig. 2 puede notarse que la absorbancia, cuando se trabaja de este modo, permanece constante. Las curvas I y II pertenecen a experimentos idénticos (P_0 - 250 torr, temperatura, 218° ; tiempo de reacción, 6 minutos y relación metilal/oxígeno, equimolecular), difiriendo únicamente en el calentamiento a 60° durante 10 minutos, realizando sólo en la curva I.

2.3.2.2.2. Cromatografía de capa fina

Para realizar los análisis por este procedimiento se recogieron los productos de la misma manera, pero diluyéndolos en 0,5 ml de metilal. Esto se hizo para no introducir ninguna sustancia nueva entre los productos y por ser más volátil que el agua. Por otra parte, se comprobó con anterioridad que la absorbancia del metilal era cero, es decir, carecía de peróxidos. Para poder comparar la intensidad de las manchas

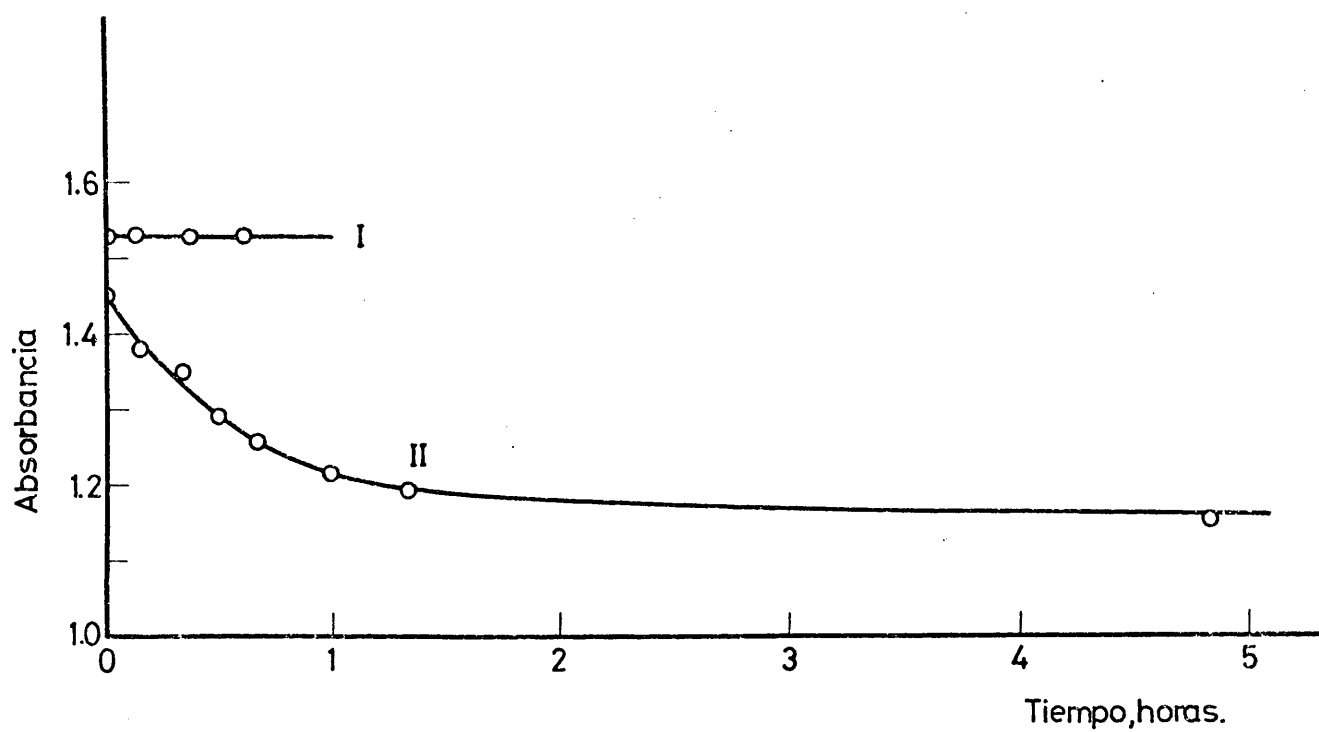


FIGURA 2

Analisis de peróxidos en la oxidación de metilal con sulfato de titanio(IV). Curva I calentando. Curva II sin calentar.

procedentes de diversos experimentos, se conservaron las disoluciones de los productos a la temperatura del nitrógeno líquido, lo que permitió obtener cromatogramas de varios experimentos simultáneamente. Al cabo de 45 minutos se efectuaba el revelado con uno de los dos reveladores descritos a continuación:

Sulfato de titanio (IV).— Se trata de la misma solución utilizada en el análisis espectrofotométrico. Las manchas obtenidas tienen tonalidad amarilla.

Diclorhidrato de N,N'-p-fenilen diamina.— Se preparó disolviendo (51) 1,5 g de este sólido en 128 cc de alcohol metílico. A la mezcla se añaden lentamente 25 cc de agua destilada y 1 cc de ácido acético. Se obtienen manchas rosadas que se desdibujan en pocos minutos. Este revelador químico es bastante inestable, sólo dura unas dos semanas.

2.4. CALIBRADOS EN EL APARATO DE VACIO

En este apartado se reseñan calibrados, repartos entre diversos componentes del aparato y otras manipulaciones que, en conjunto, son necesarias para obtener los resultados en forma cuantitativa.

Una vez desgasificado el metilal, se introduce la cantidad requerida de éste en el mezclador, que se lee en el manómetro M1; a continuación se introduce el

oxígeno. Se hizo un reperto previo con aire para saber de antemano qué presión desarrollaría cada mezcla en el reactor, a diferentes temperaturas de reacción. Así por ejemplo, se obtuvo que a 218° la relación $P_{VR}/P_{PC}=1,34$, por lo que para introducir una determinada presión inicial P_0 mm en el reactor, había que introducir 1,34 veces esta P_0 en el precalentador. La introducción en el reactor se realiza en un tiempo inferior a 3" a través de una llave de vacío con cierre de teflón.

Una vez verificada la reacción durante el tiempo deseado, es preciso extraer los productos para su análisis. Se abre la llave de salida del reactor, 9, y la mezcla de productos se reparte entre el reactor y la zona de análisis, constituida por los tubos U1, U2 y U3 y la bomba Toepler, a los cuales se ha hecho vacío previamente. Los dos primeros tubos se han de mantener enfriados en N_2 líquido o CO_2 sólido durante la operación de toma de muestra, por lo que es preciso hacer calibrados previos de reparto, en esas condiciones, entre el reactor y la zona de análisis. El cálculo de la presión que desarrollan los productos incondensables - en el reactor, a partir de los datos que se obtienen - por análisis, se verifica teniendo en cuenta lo siguiente:

Sean P_R , V_R y T_R , los valores de la presión, el

volumen y la temperatura de los gases en el reactor, y sea N_T el número total de moles que contiene. Se tiene: $P_R V_R = nRT_R$.

Es obvio que estos valores corresponden a un instante en que aún no se ha conectado el reactor con la zona de análisis.

Después de abrir la llave 9, el reactor y la zona de análisis quedarán a la presión P_F . Los valores de las restantes variables de estado en la zona de análisis serán V_A , T_A , n_A . Se tendrá:

$$n_T = n_R + n_A$$

siendo n_R el número de moles que quedan en el reactor, de donde:

$$\frac{P_R V_R}{T_R} = \frac{P_F V_R}{T_R} + \frac{P_F V_A}{T_A} \quad (1)$$

El cociente $P_R/P_F = F$ se determina mediante el reparto mencionado entre el reactor y la zona de análisis, poniendo en los dos primeros tubos en U N_2 liq. ó CO_2 sólido.

Las lecturas P_F van afectadas de mucho error porque son del orden de 10 - 30 mm Hg. Por esta razón se comprimen los gases contenidos en la bomba Toepler hasta ocupar un volumen pequeño (en el tercer tubo en U)

obteniéndose factores que relacionan los valores de - las presiones medidas antes y después de comprimir. - De este modo las presiones de las muestras a analizar se leen con pequeño error después de comprimir, y los factores hallados permiten transformarlos en presiones verdaderas sin que el error aumente. Los valores de - los factores fueron del orden de 14.

Entonces, despejando F de (1):

$$\frac{P_R}{P_F} = F = (V_R/T_R + V_A/T_A) \frac{T_R}{V_R}$$

y efectuando operaciones:

$$F = 1 + \frac{V_A T_R}{V_R T_A} \quad (2)$$

Sean ahora n_1 el número de moles de incondensables presentes en el sistema de análisis después del reparto. Se tiene:

$$n_1 = \frac{P_F V_A}{R T_A}$$

Sea P_A la presión que desarrollarían en el reactor si se introdujesen en él. Ocuparían entonces el volumen V_R a la temperatura T_R , con lo que se verificaría:

$$n_1 = \frac{P_Y V_R}{R T_R}$$

Iguando estas expresiones y despejando P_Y se obtiene:

$$P_Y = P_F \frac{V_A T_R}{V_R T_A}$$

Sustituyendo F por su valor:

$$P_Y = P_F (F-1) \quad (3)$$

Finalmente, esta presión antes de abrir la llave del reactor será:

$$P_Y = P_F (F-1) \frac{P_R}{P_R - P_F} \quad (4)$$

Si llamamos P_C a la presión de los condensables referidos al reactor, fácilmente puede obtenerse su expresión algebraica teniendo en cuenta que $P_Y + P_C = P_R$.

Así resulta:

$$P_C = (P_R - FP_F) \frac{P_R}{P_R - P_F} \quad (5)$$

Sin embargo, en este trabajo hemos calculado los condensables a partir de la ecuación $PV_R = nRT_R$. La presión P_i de cada sustancia viene dada por la expresión:

$$P_i = \frac{n_i R}{(V_R/T_R)} \quad (6)$$

donde n_i es el número de micromoles de cada componente deducidos del análisis cromatográfico, R , la constante de los gases, y V_R/T_R es el parámetro del reactor a ca

da temperatura de experimentación, que se determine - mediante reperto con aire entre el reactor y un volumen calibrado. Se hicieron varias lecturas de las presiones de reperto y se halló la media de todas ellas.

Los tomamuestras cromatográficos para análisis de gases se calibraron por pesada, llenándolos de mercurio. Se halló el valor medio de varias determinaciones. Los tres tomamuestras utilizados tenían volúmenes de 6,380; 6,087 y 8,219 ml, respectivamente.

III. RESULTADOS OBTENIDOS

3.1. GENERALIDADES DE LA REACCION DE OXIDACION

Se describen en este apartado los resultados experimentales obtenidos con mezclas de metilal-oxígeno, modificando las diversas variables (presión, temperatura, relación metilal/oxígeno, etc.) de que depende la reacción. todos los experimentos, salvo - aquéllos en que se especifique lo contrario, se han hecho en un reactor cilíndrico de vidrio Pyrex de - 70 mm de altura y 70 mm de diámetro.

3.1.1. Reproducibilidad

En los experimentos realizados en la oxidación de metilal no se han encontrado dificultades de reproducibilidad ocasionadas por la superficie del - recipiente. Empleando varios reactores de vidrio Pyrex de la misma forma y volumen, fueron invariables los resultados hallados con mezclas de metilalóxígeno, con tal de que los nuevos recipientes se lavasen previamente con ácido nítrico y agua destilado. Empleando un mismo recipiente la reproducibilidad, en lo que se refiere a la superficie del mismo se mantuvo durante meses, para comprobar lo cual se hicieron ensayos periódicos. Cuando un experimento no reproducía otro anterior se lavó el reactor con oxígeno puro a 460°, en varias sesiones de 30 minutos de duración

cada una; 15, de permanencia en el reactor y 15 minutos para evacuarlo, hasta su completo acondicionamiento. Fueron necesarias por término medio treinta sesiones de limpieza para que reprodujera nuevamente los resultados. A lo largo de este trabajo la situación de irreproducibilidad se ha presentado sólo dos o tres veces.

Sin embargo, una cantidad considerable de labor experimental realizada con metilal en los comienzos de este trabajo hubo de ser desechada debido a irreproducibilidad introducida por el propio metilal, como se averiguó posteriormente. Desde el principio, se utilizó metilal purificado por fraccionamiento en vacío y purificación cromatográfica. Este metilal puro se guardó en vacío, pero con el tiempo se iba impurificando por hidrólisis, debida al vapor de agua del aire que se filtraba lentamente a través de las llaves. Cuando se demostró que ésta era la causa de las irregularidades observadas a largo plazo en los resultados experimentales, se decidió guardar sobre sodio hilado el metilal purificado; pero, incluso con esta precaución, se comprobó que no era conveniente almacenarlo durante mucho tiempo. Por esta razón, ha habido que purificarlo en pequeñas cantidades, a intervalos cortos de tiempo y, como precaución adicional se sustituyeron las llaves con grasa por llaves de vacío "Rotafió" con cierre de teflón.

3.1.2. Morfología

La morfología de la oxidación de metilal se ha determinado en un amplio intervalo de temperatura - (226 - 464°C) para dos valores de la relación metilal/oxígeno ($R = 1$ y 2). En la fig. 3 se han representado los límites de explosión y llamas frías - correspondientes a $R = 1$, determinados por el procedimiento habitual de tantear toda la zona con experimentos realizados a esa relación y a diferentes presiones totales iniciales, para cada temperatura. Aparecen tres zonas diferentes: reacción lenta, situada en la gráfica por debajo del límite de explosión o de llama fría; zona de una llama fría (rayada en la figura) y zona explosiva, situada por encima del límite.

En la curva de límites de explosión se observa un segundo lóbulo situado hacia 350°. Un fenómeno análogo ha sido descrito por otros autores en la oxidación de algunos hidrocarburos (62) y de éter dietílico (63), aunque no están claras las causas - que lo producen. Hacia 400° aparece un máximo de presión en el límite de explosión, el cual se ha representado de trazos en la fig. 3, para indicar que no hemos podido determinar con precisión dicho límite a estas temperaturas y presiones. Esto se debe a - que, incluso la llamada reacción lenta, es muy rápida

da, y una fracción apreciable de mezcla reaccionante se transforma en productos mientras penetra en el reactor, enmascarando el verdadero límite de explosión, que estará situado, en realidad, a presiones más bajas que el aparente. A temperaturas más altas, pasado ya el intervalo en el que aparecen los fenómenos más característicos de la oxidación, la curva de límites de explosión desciende hacia presiones menores, indicando la mayor facilidad de explosión de las mezclas a esas temperaturas elevadas. En ellas coexisten ya procesos de pirólisis.

En la fig. 4, se han representado los límites de explosión de llamas frías de mezclas metilal/oxígeno ($R = 2$), en función de la temperatura. Puede observarse que la distribución de las diferentes zonas es análoga a la de la fig. 3 ($R=1$), si bien los límites están desplazados, y la zona de llamas frías es más extensa para $R = 2$. En las Tablas 3 (a) y 3 (b) se encuentran reunidos los valores de los límites hallados para ambas relaciones.

Los límites de explosión de mezclas metilal-oxígeno se han determinado también en función de la concentración relativa de ambos reaccionantes a tres valores de la temperatura (234°, 246° y 254°) (véase - fig. 5). Para valores de la relación metilal/oxígeno menores de la unidad, se observó que las explosiones

se producían con ruido y luminosidad; en cambio, cuando dicha relación era mayor que la unidad, las explosiones eran oscuras y menos violentas.

Las curvas de la fig. 5 indican que el mínimo de presión de explosión parece corresponder aproximadamente a $R = 1$.

Los límites de llamas frías se han determinado (fig. 6) en función de la relación metilal/oxígeno a 289°, temperatura situada en la parte central de la zona de llamas frías (véanse figs. 3 y 4). Los valores de los límites de explosión y de llamas frías en función de R se encuentran reunidos en la Tabla 4. No se ha observado inflamación en dos etapas, aunque esto no significa que el fenómeno quede excluido, pues pudiera tener lugar con un intervalo de tiempo tan pequeño entre llama fría y explosión que hiciese que ambos fenómenos fuesen observables sólo simultáneamente con nuestro dispositivo experimental.

3.1.3. Reacción lenta

En la región comprendida fuera de los límites de explosión y de llamas frías, se ha estudiado la oxidación de metilal a bajas temperaturas. Las velocidades de incremento de presión se han medido mediante el procedimiento clásico de trazado de tangentes en el origen. Algunas de las curvas incremento de presión-

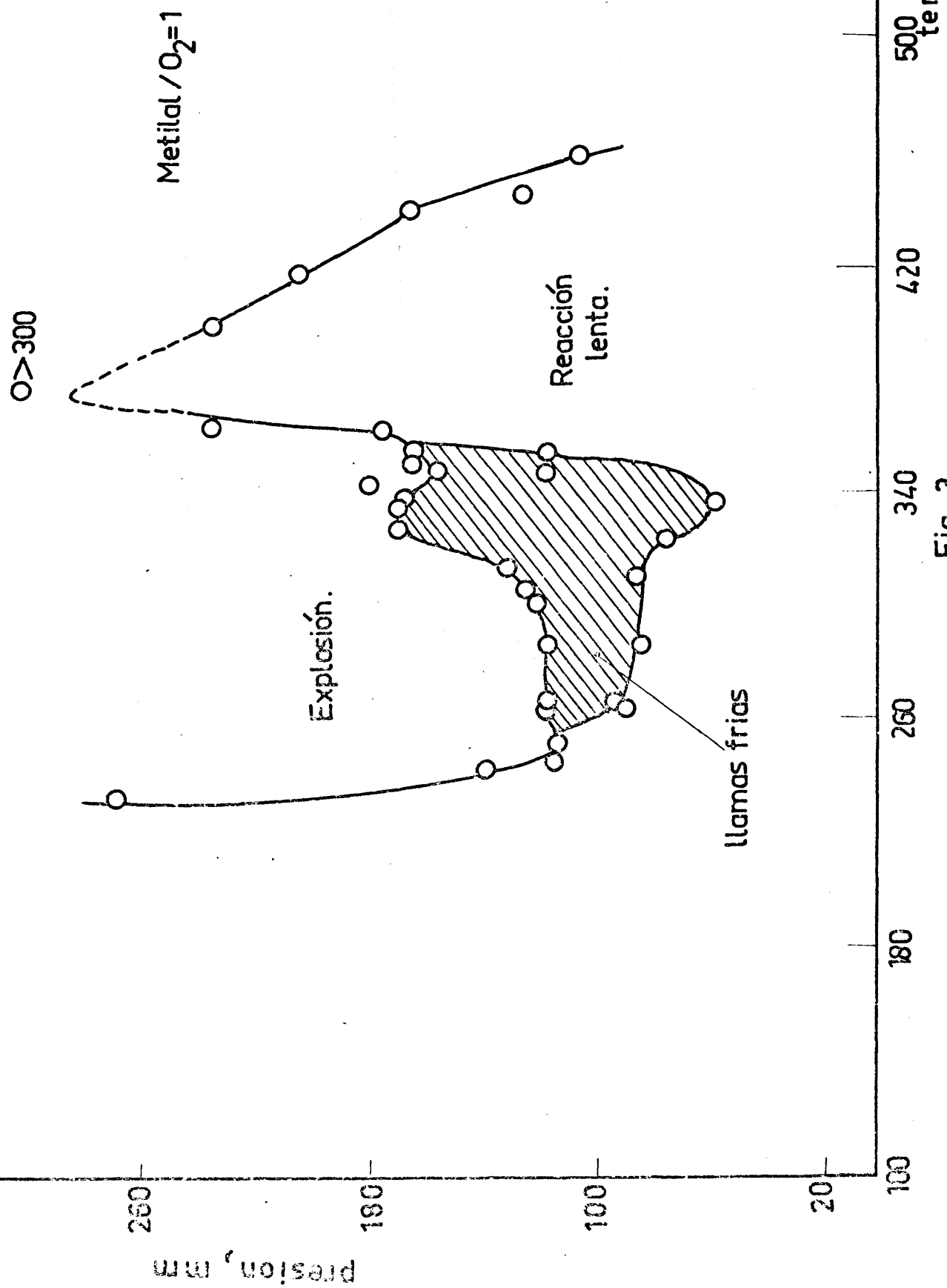
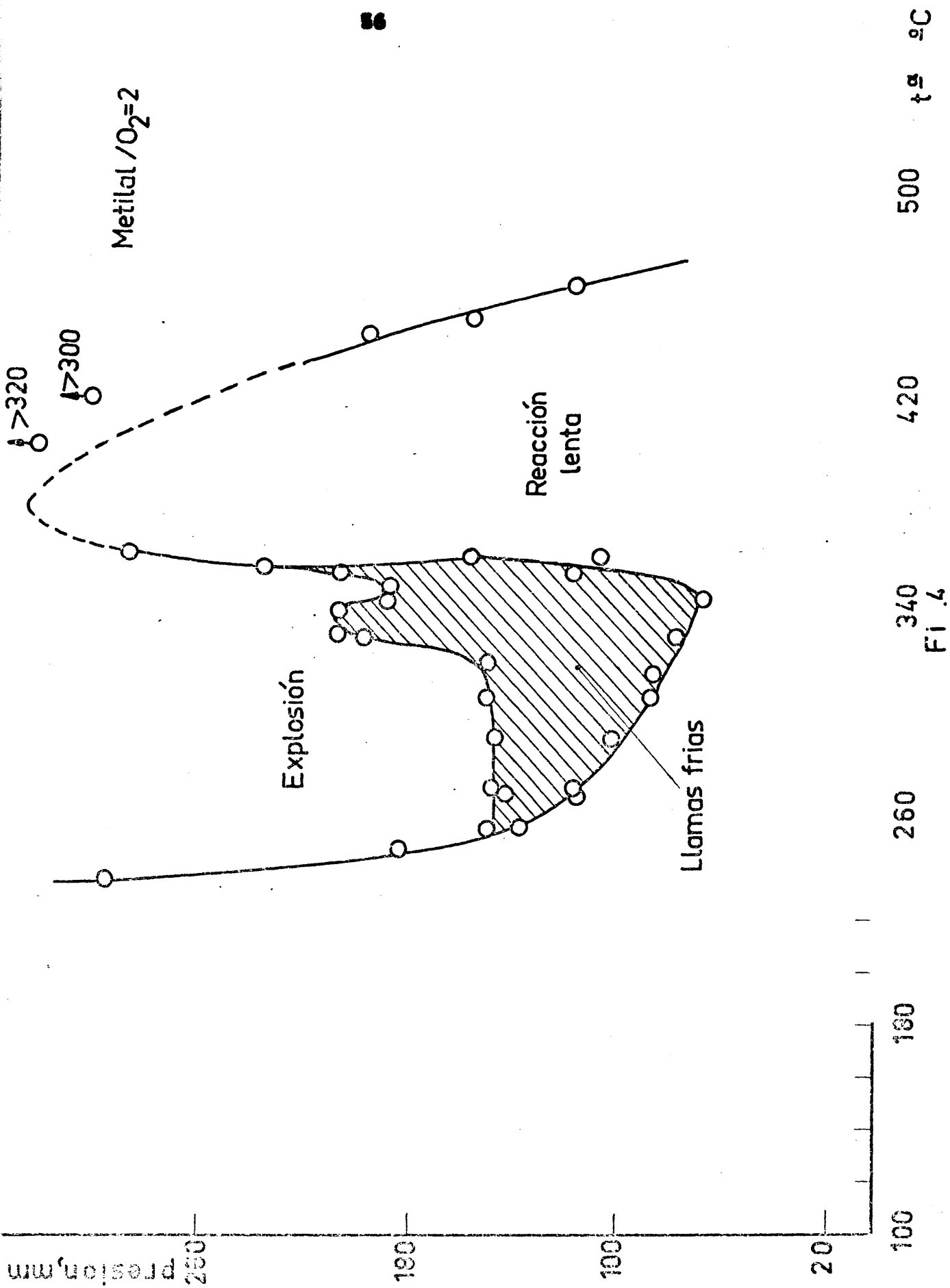


Fig. 3



Metilal + Oxigeno

234°

57

0

0

00

246°

254°

50

llama fria

00

0

0.5

1

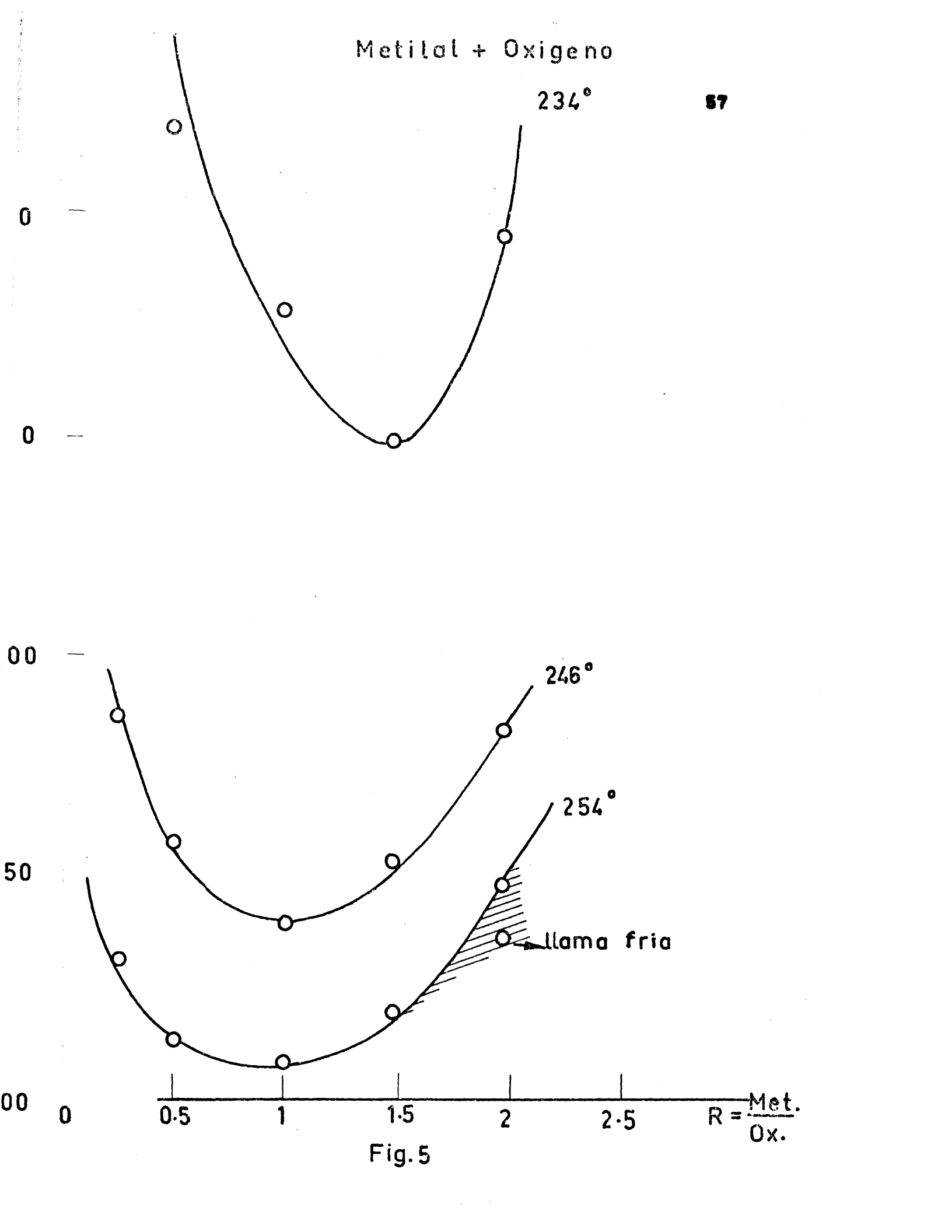
1.5

2

2.5

$R = \frac{\text{Met.}}{\text{Ox.}}$

Fig.5



Metital + Oxigeno

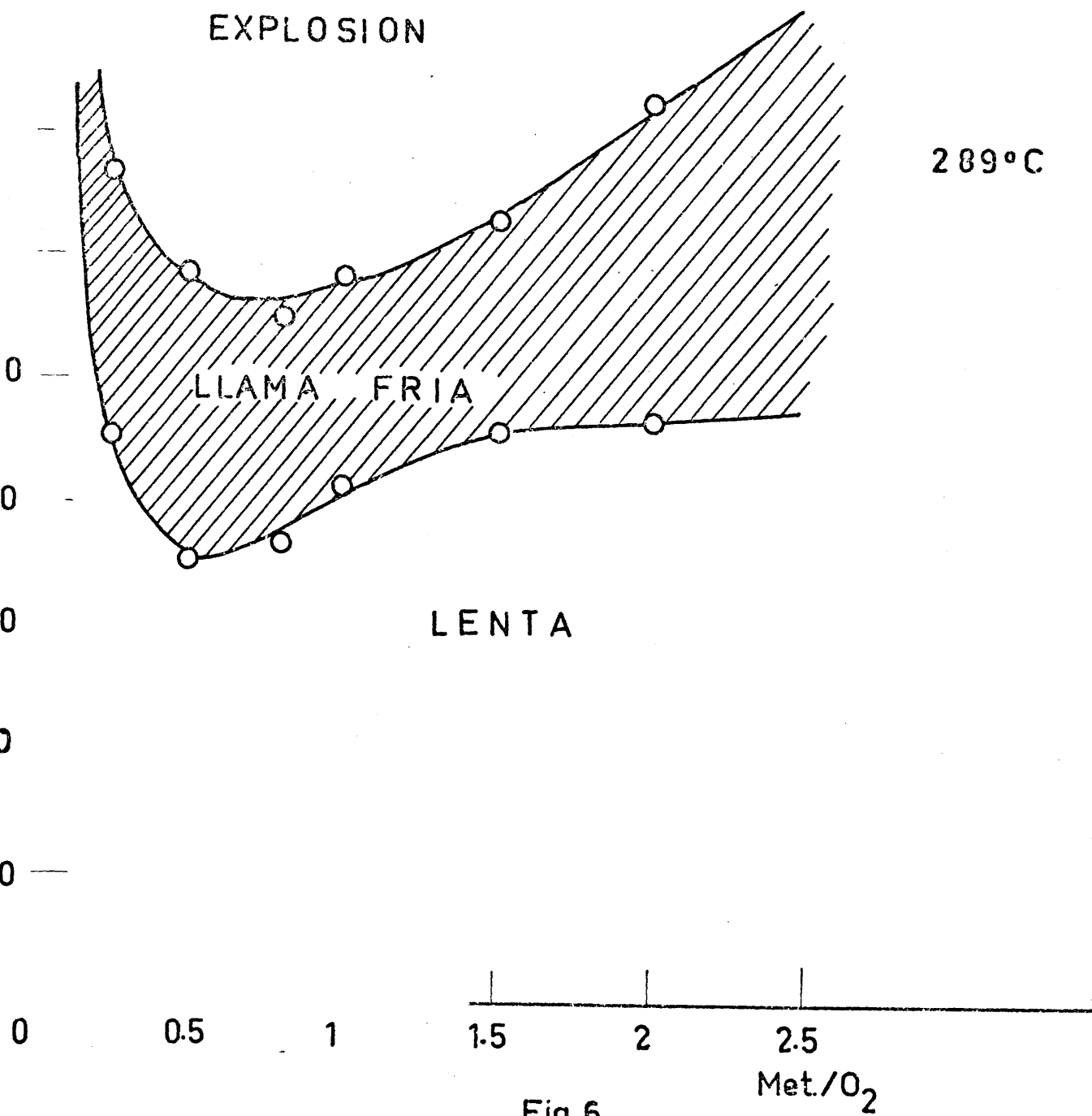
Recipiente de reaccion 70 mm \varnothing 

Fig. 6

TABLA 3 (a)

Límites de explosión y de llamas frías en la oxidación de metilal en función de la temperatura (R = 1)

Temperature °C	Límite de ex- plosión (mm)	Límite de lla- ma fría (mm)
226	336	
234	277	
246	138	
254	111	
268	115	88
270	119	93
289	117	82
314		85
317	134	123
328		75
330	167	
338	170	
342	168	55
346	179	
354	163	
359		115
367	238	
380	300	
402	235	
422	205	
444	165	
450	125	
464	105	

TABLA 3 (b)

Límites de explosión y de llamas frías en la oxidación de metilal en función de la temperatura (R = 2)

Temperatura °C	Límite de ex plosión (mm)	Límite de lla ma fría (mm)
234	295	
246	183	
254	147	137
268	139	113
270	147	115
289	145	94
314		85
317	148	
328		75
330		
338	205	
342	187	
346	185	
354	233	
359	283	I 105
367	350	II 145
380	340	
402	320	
422	300	
444	195	
450	153	
464	115	

TABLA 4

Límites de explosión y de llamas frías en la oxidación de metilal en función de $R = \text{Met} / \text{O}_2$ a 2892

R	Límite de explosión	Límite de llamas frías
0,25	133	91
0,5	117	70
0,8	110	74
1	117	82
1,5	126	92
2	145	94

tiempo presentan, aparentemente, períodos de inducción (fig. 7), y en ellas se han medido los valores máximos de la pendiente. Estas curvas de aspecto sigmoide sólo se observan a las temperaturas más bajas del intervalo estudiado, desapareciendo el período de inducción a temperaturas mayores. En el intervalo 224 - 254°, se ha medido la variación de la velocidad en la forma descrita, en función de la presión total inicial, a valores de $n = 1$ y 2 (figs. 8 y 9). La discontinuidad de las curvas observadas en ambas figuras se presenta cuando aparece una explosión o una llama fría. Al conjunto de experimentos realizados - corresponde una energía de activación de $36,6 \pm 1,2$ Kcal/mol.

3.1.4. Oxidación en presencia de poco oxígeno

La oxidación de metilal en presencia de pequeña presión de oxígeno se ha estudiado en el intervalo de temperatura 329 - 412°C. La velocidad de reacción se ha obtenido midiendo la máxima velocidad de incremento de presión, que en la mayoría de las curvas de presión-tiempo obtenidas, viene a coincidir con la pendiente de la tangente en el origen. Se han hecho experimentos de pirólisis de metilal en ausencia de oxígeno y se ha hallado que ésta es despreciable en el in-

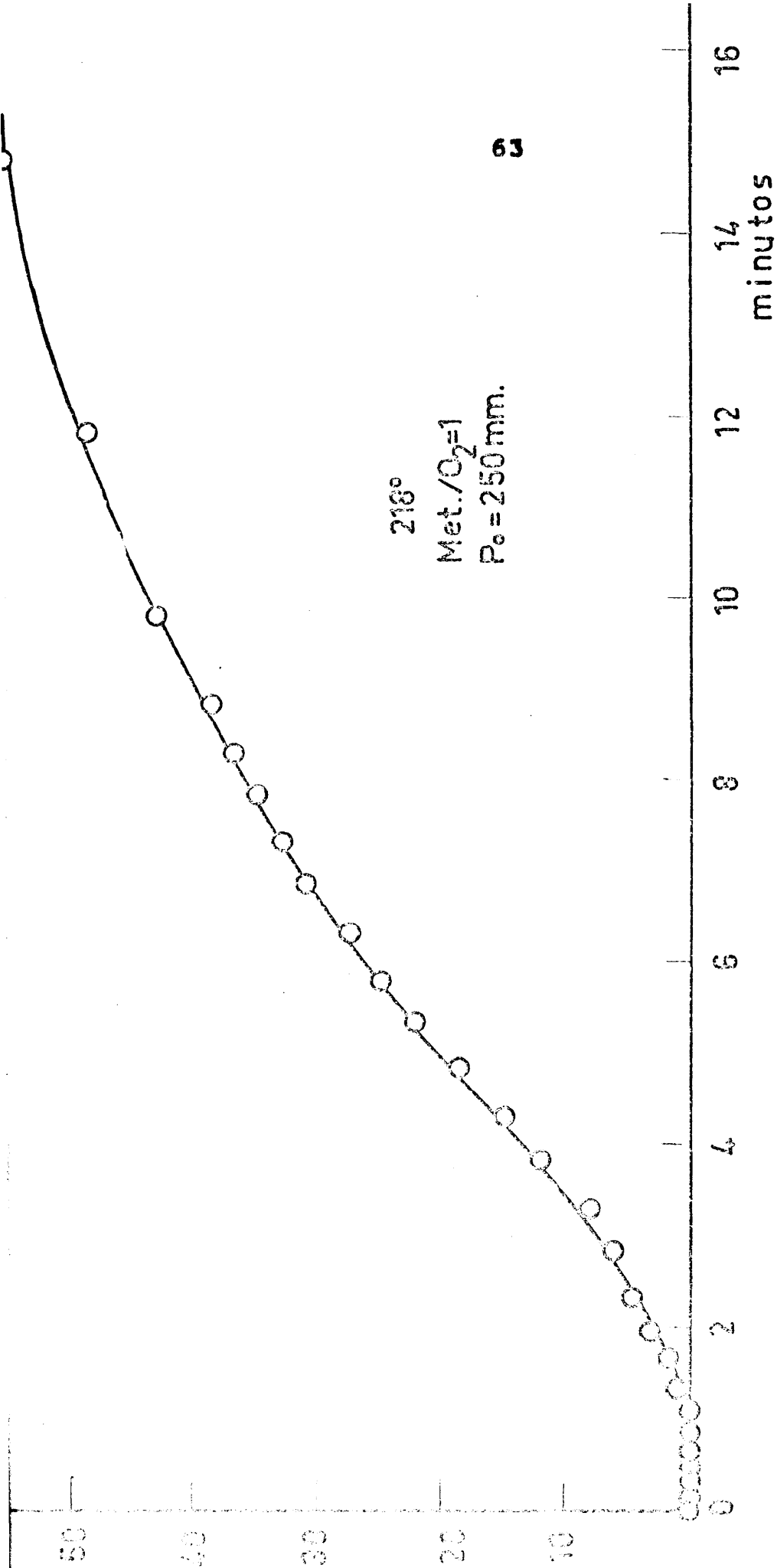


Fig.7

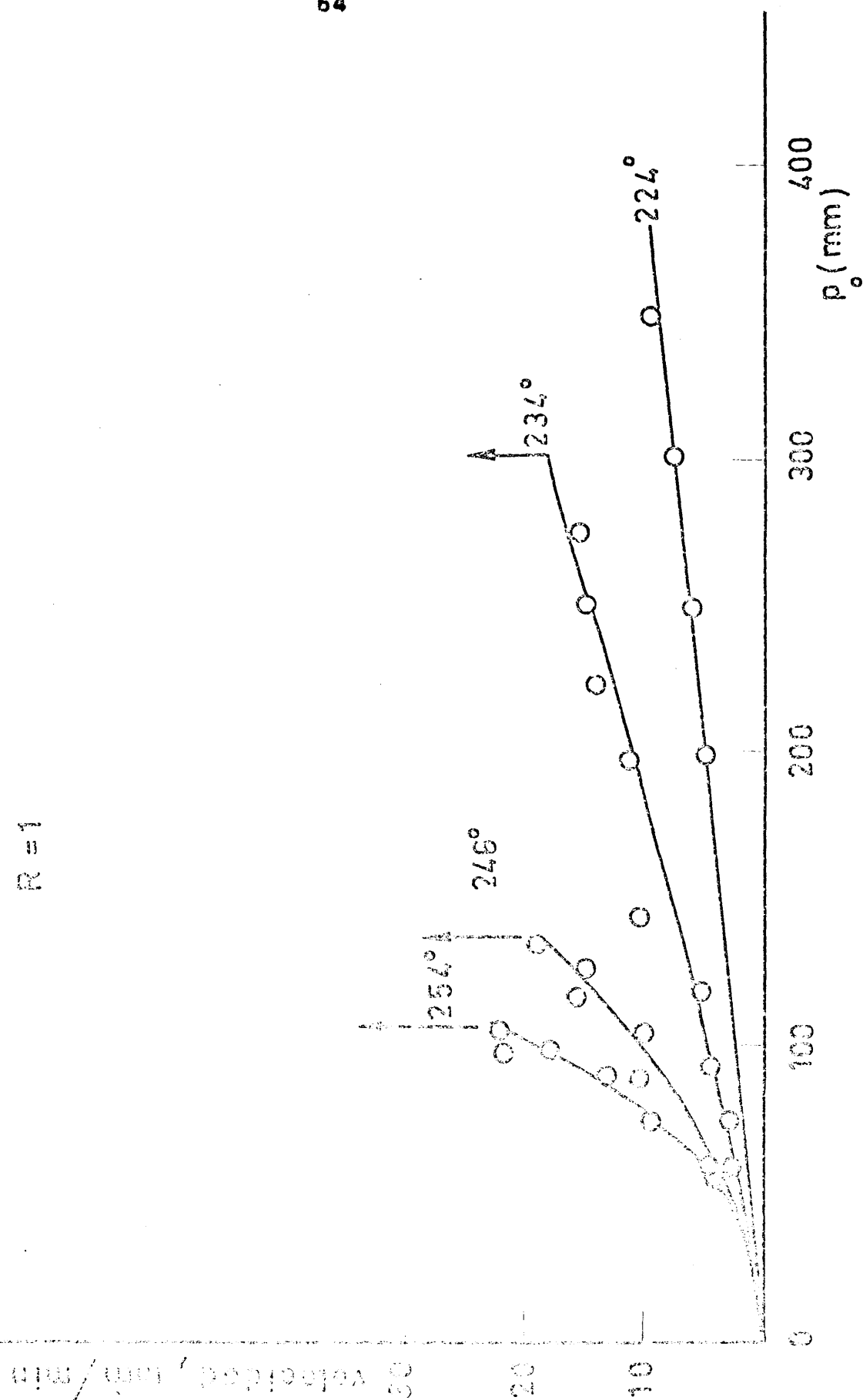


Fig. 8

Metilal + Oxigeno

$R = 2$

velocidad, mm/min.

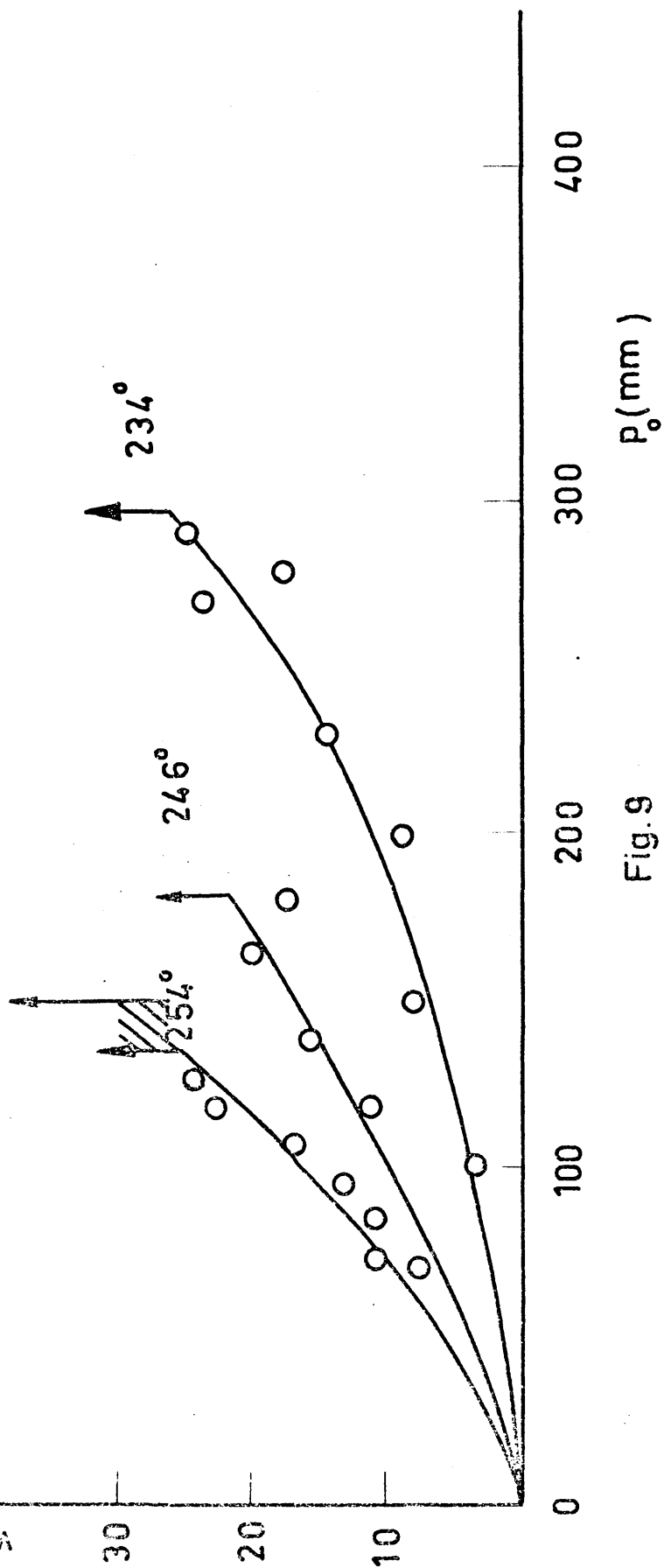


Fig. 9

tervalo considerado. El máximo incremento de presión observado corresponde a la más alta temperatura, que es 412° ; una presión inicial de 100 mm de metilal da lugar a un incremento de presión de 4 mm al cabo de 11 minutos.

Para la determinación del orden de reacción - con respecto al oxígeno, se han hecho series de experimentos en todo el intervalo de temperatura indicado. Se ha mantenido constante la presión inicial de metilal (100 mm) y se ha variado la de oxígeno desde 5 - hasta 20 - 30 mm. Se han desechado los resultados - obtenidos por debajo de 350° , debido a que corresponden a la zona de coeficiente anómalo de temperatura en la zona de llamas frías. Mediante la doble representación logarítmica de velocidades de incremento de presión en función de la presión inicial de oxígeno, se han obtenido las rectas de la fig. 10 (a). - Las pendientes de estas rectas dan los valores del - orden de reacción con respecto al oxígeno, cuya variación con la temperatura puede verse en la figura 10 (b).

La energía de activación se ha hallado mediante la correspondiente representación de Arrhenius - (fig. 11) para los valores de la velocidad de reacción en presencia de 5 mm de oxígeno (mezclas de metilal-oxígeno a $R = 20$). Se ha obtenido un valor de

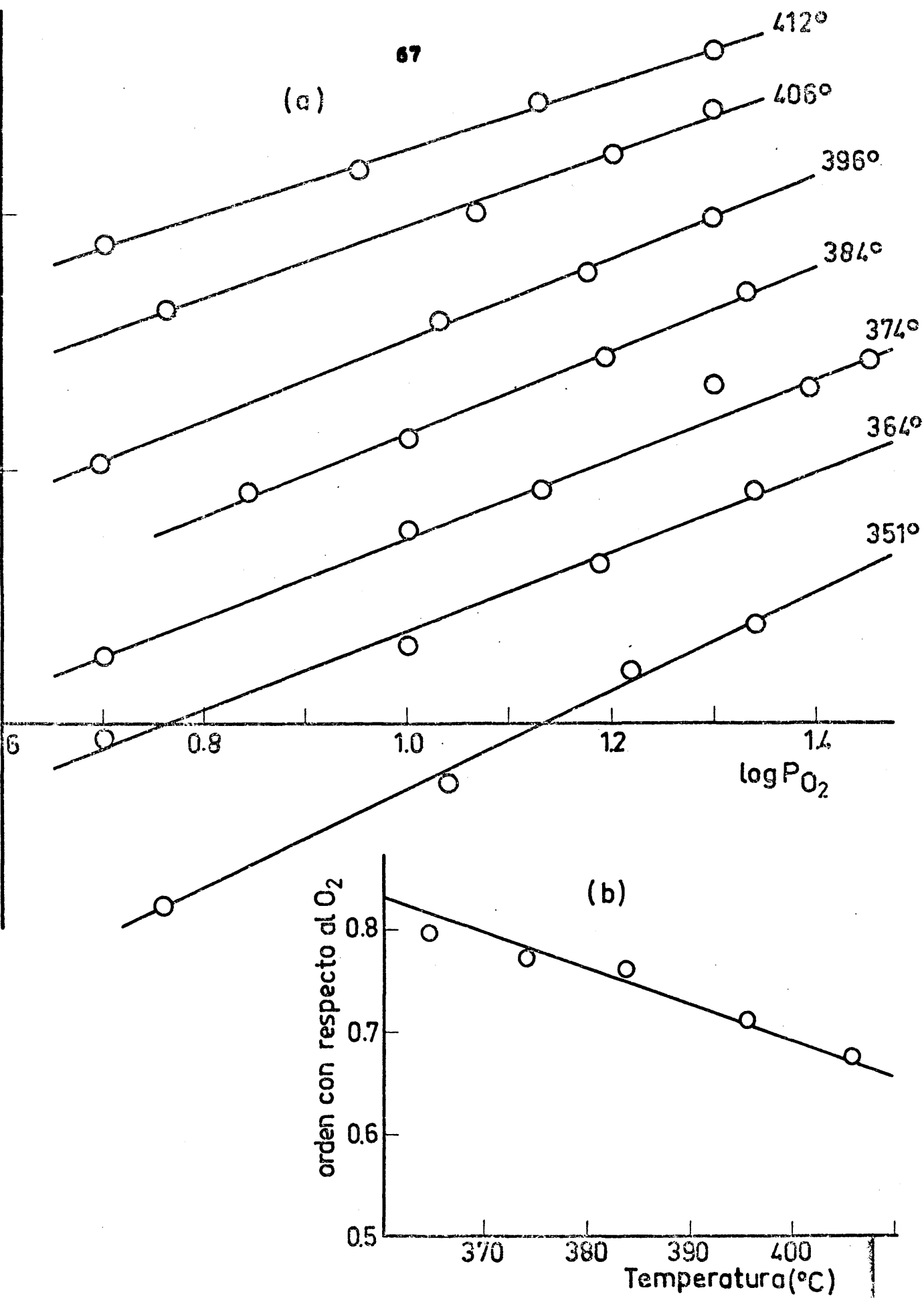


fig.10.Oxidación de metilal, R=20:1

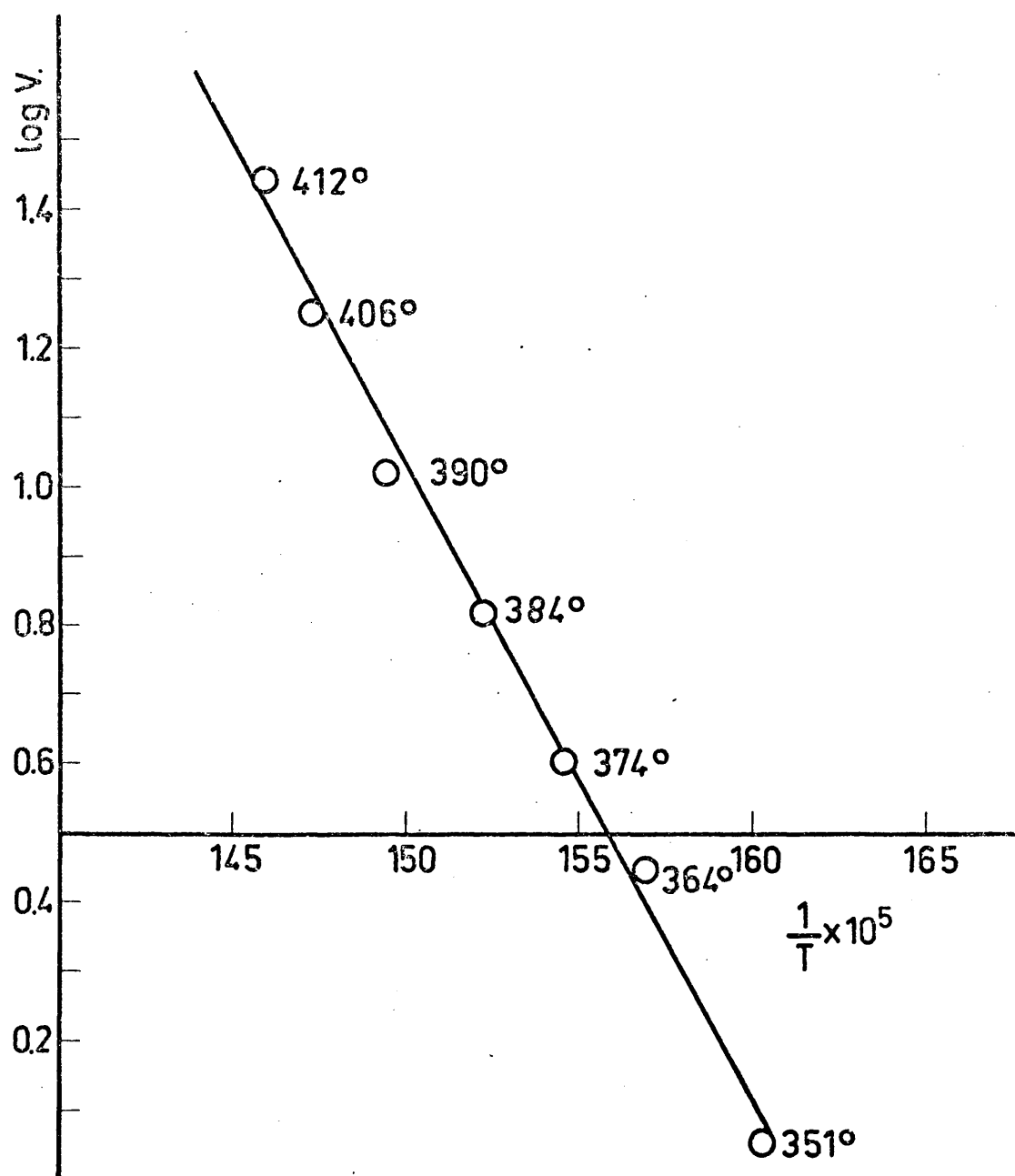


fig.11 .Oxidación de metilal, R=20:1

$42,2 \pm 1,5$ Kcal/mol.

Con objeto de averiguar si en las condiciones de estos experimentos eran detectables los peróxidos, se han hecho análisis por espectrofotometría con sulfato de titanio (IV). Las condiciones han sido las siguientes: presiones iniciales de metilal y oxígeno, 100 y 5 mm, respectivamente; temperatura 372°. Los resultados de los análisis se han representado, en función del tiempo de reacción, en la fig. 12, así como la curva incremento de presión - tiempo correspondiente.

3.2. ANALISIS CUANTITATIVO

3.2.1. Reacción lenta

En la Tabla 5 se resumen los datos cuantitativos de los análisis de productos de reacción a 218° y presión inicial 250 mm de mezclas equimoleculares de metilal/oxígeno. Los resultados están expresados en presiones (mm) dentro del reactor en el momento de abrir la llave del mismo para tomar la muestra. Bajo la denominación de "peróxidos" se incluye la cantidad total de compuestos de este tipo, expresada en mm de O_2 . Se han encontrado también trazas de etano, etileno. Estos resultados se han representado en las figs. 13 (a) y 13 (b). Las curvas de oxígeno y monóxido de carbono contienen algunos resultados no consignados en la Tabla 5. Se observa que la concentración de varios productos (formaldehído, acetalde-

TABLA 5

Productos de oxidación de metilal

Temperatura 2189; presión inicial, 250 mm; R = 1

(Presiones expresadas en mm en el reactor)

t_R (min)	1	2	3	6	8	10
Eter dimetilico	0,020	0,026	0,017	0,004	0,013	0,017
Eter metil etílico	0,043	0,069	0,006	0,035	0,028	0,004
Acetaldehído		0,016	0,026	0,018	0,018	0,009
Formiato de metilo	1,42	3,46	9,47	8,90	8,72	15,9
Metilal	86,4	102,3	92,5	93,0	86,7	73
Dimetil acetal	0,002	0,005	0,0003	0,003		0,002
Metanol	2,59	5,50	13,4	13,5	14,3	22
Etanol			0,005	0,007	0,0014	0,0036
Carbonato de metilo	0,031	0,118	0,166	0,295	0,515	0,80
Agua	2,51	21,9	42,5	60,9	77,5	87,9

TABLA 5 (continuación)

t_R (min)	1	2	4	6	8	10
Formiato de metoximetilo	0,072	0,272	0,78	0,107	0,137	0,08
Formaldehido	1,52	3,17	7,16	5,94	5,46	4,13
Acido acético		0,074	0,149	0,047	0,096	0,16
Oxígeno	114	86,2	75,2	70,2	64,1	60,0
Monóxido de carbono	1,05	2,2	4,6	7,6	9,5	13,9
Dióxido de carbono	3,5	5,9	10,4	18,4	22,0	26,5
Metano	0,05	0,05	0,06		0,2	0,27
Hidrógeno	0,11		0,65	0,77		0,8
Peróxido	1,95	2,6	4,7	5	8	8,4
Incremento de presión	0,5	3,5	15	27	39	47

Nota: se han encontrado trazos de etano y etileno.

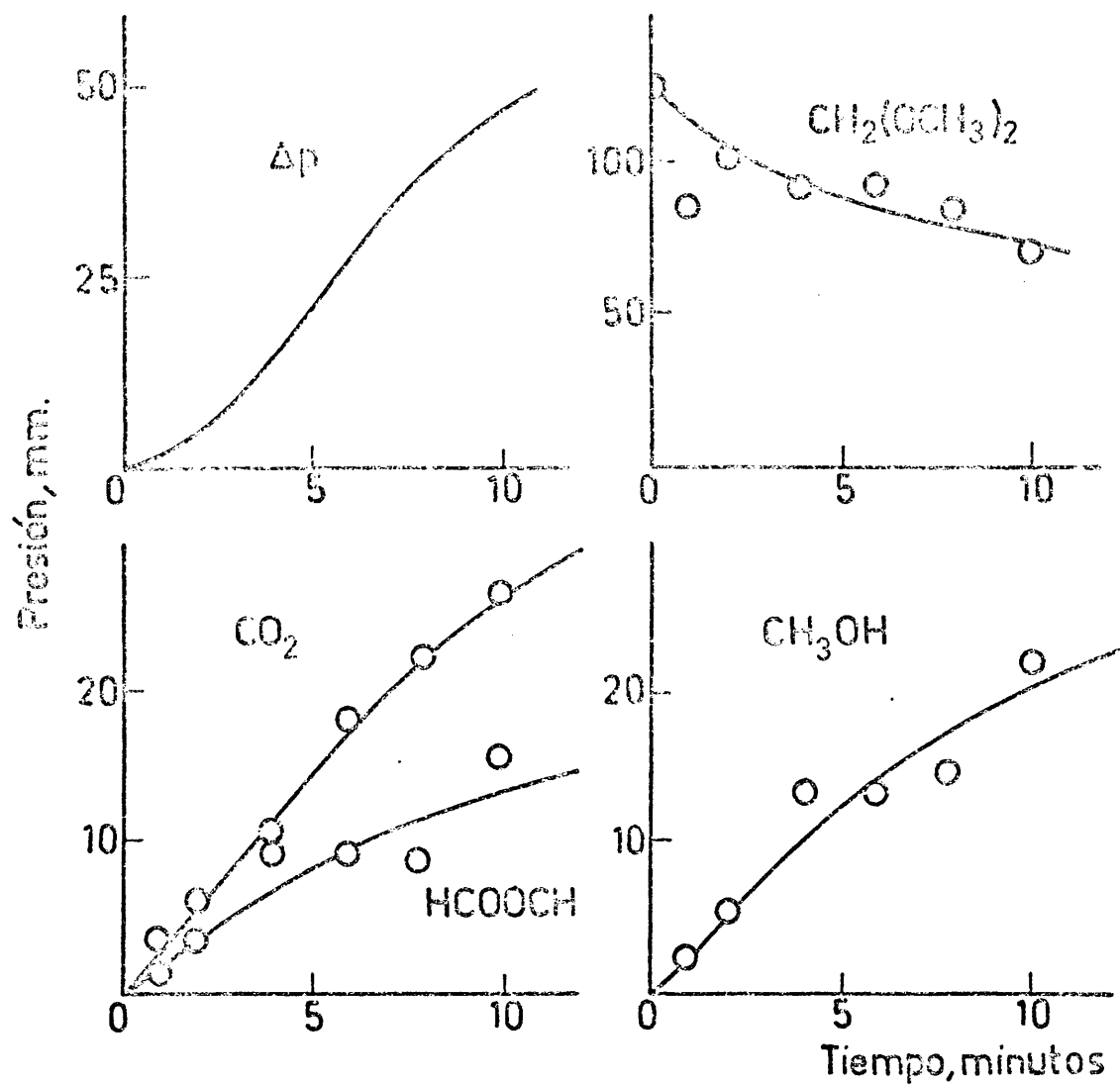


fig.13a. Oxidación de Metilal a 218° , $p_0=250\text{mm}$, $R=1$

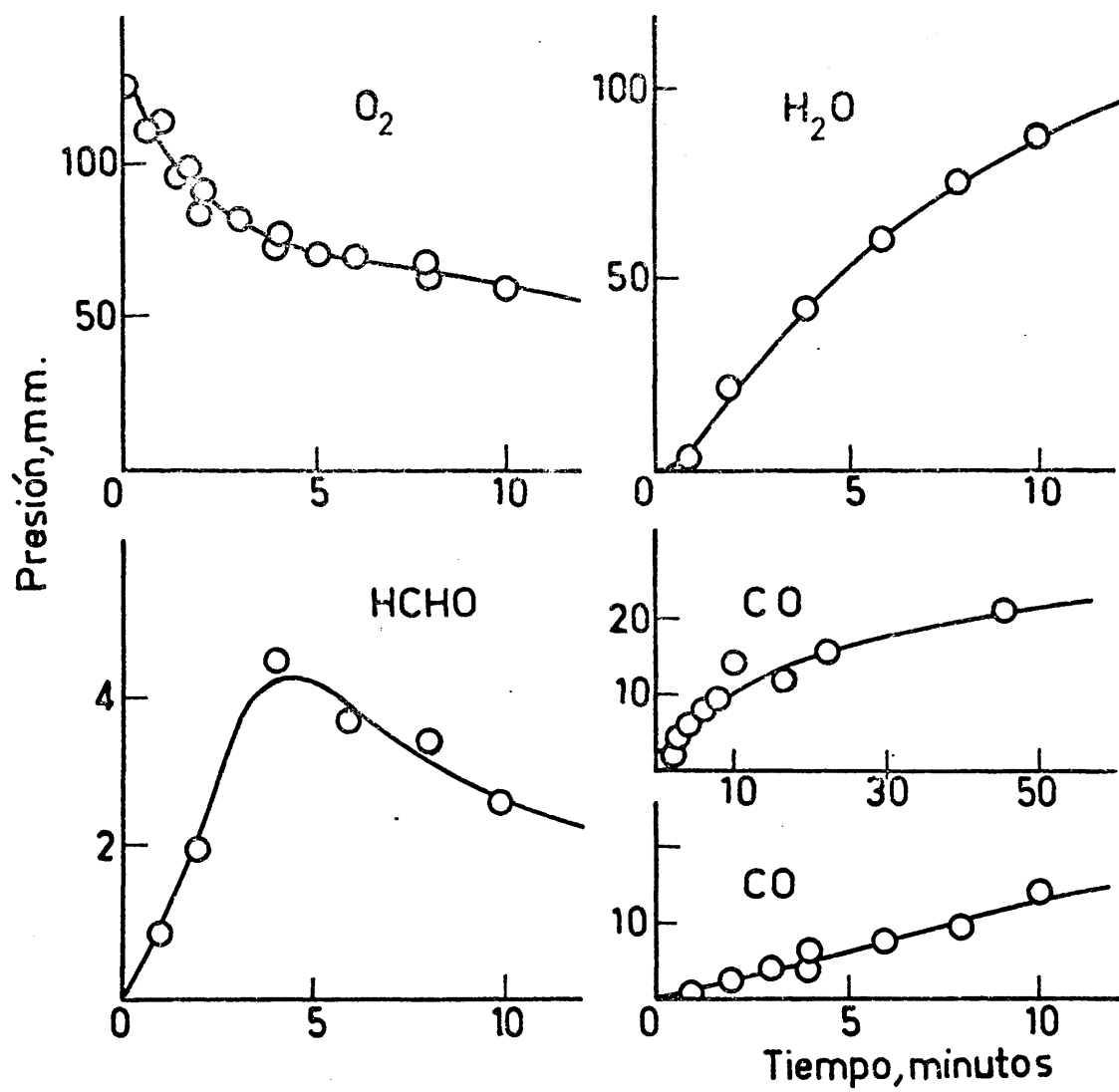


fig.13a. Oxidación de Metilal a 218°, $p_0 = 250$ mm.

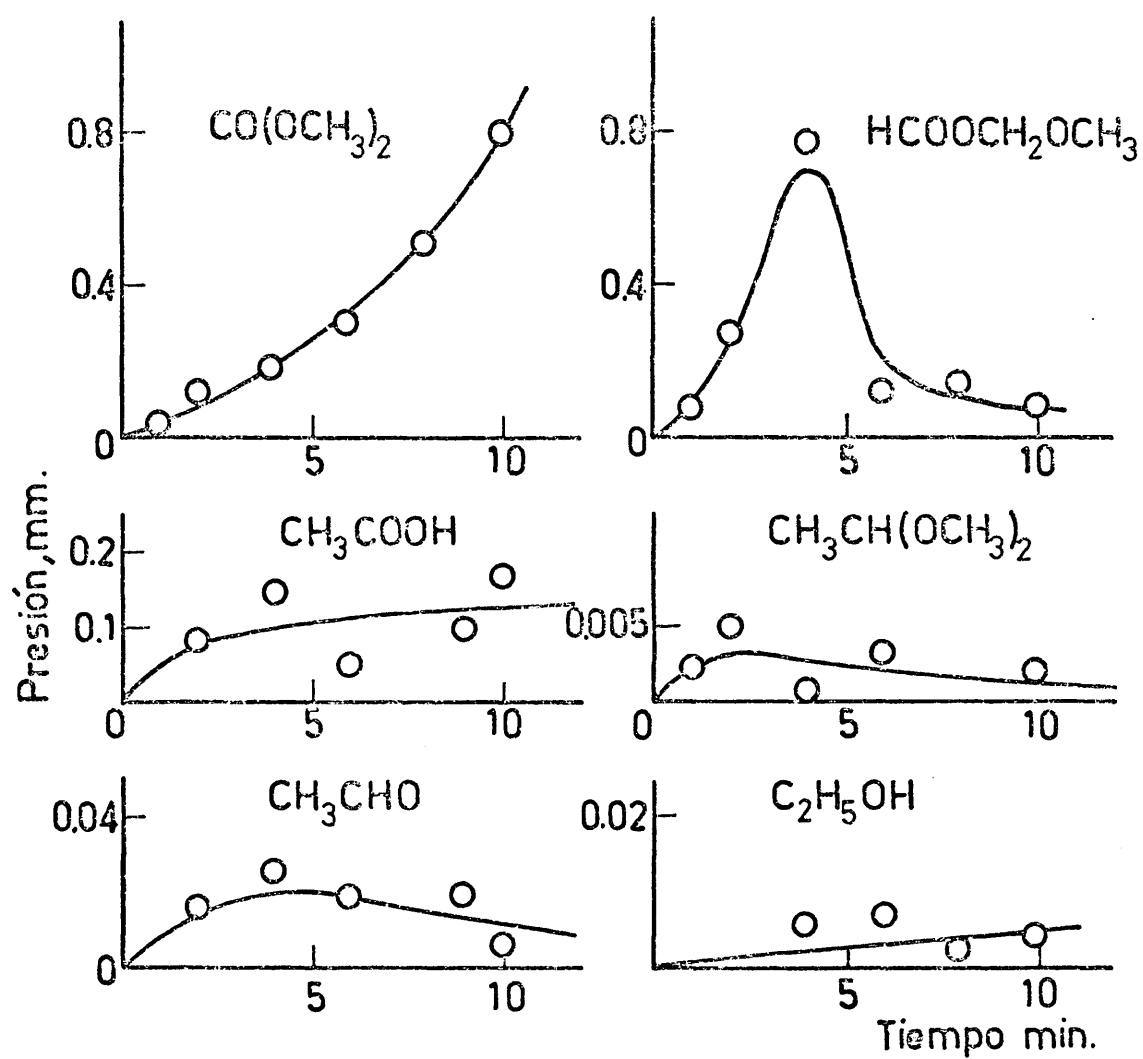


fig.13b. Oxidación de Metilal a 218° $p_0=250$ mm, $R=1$

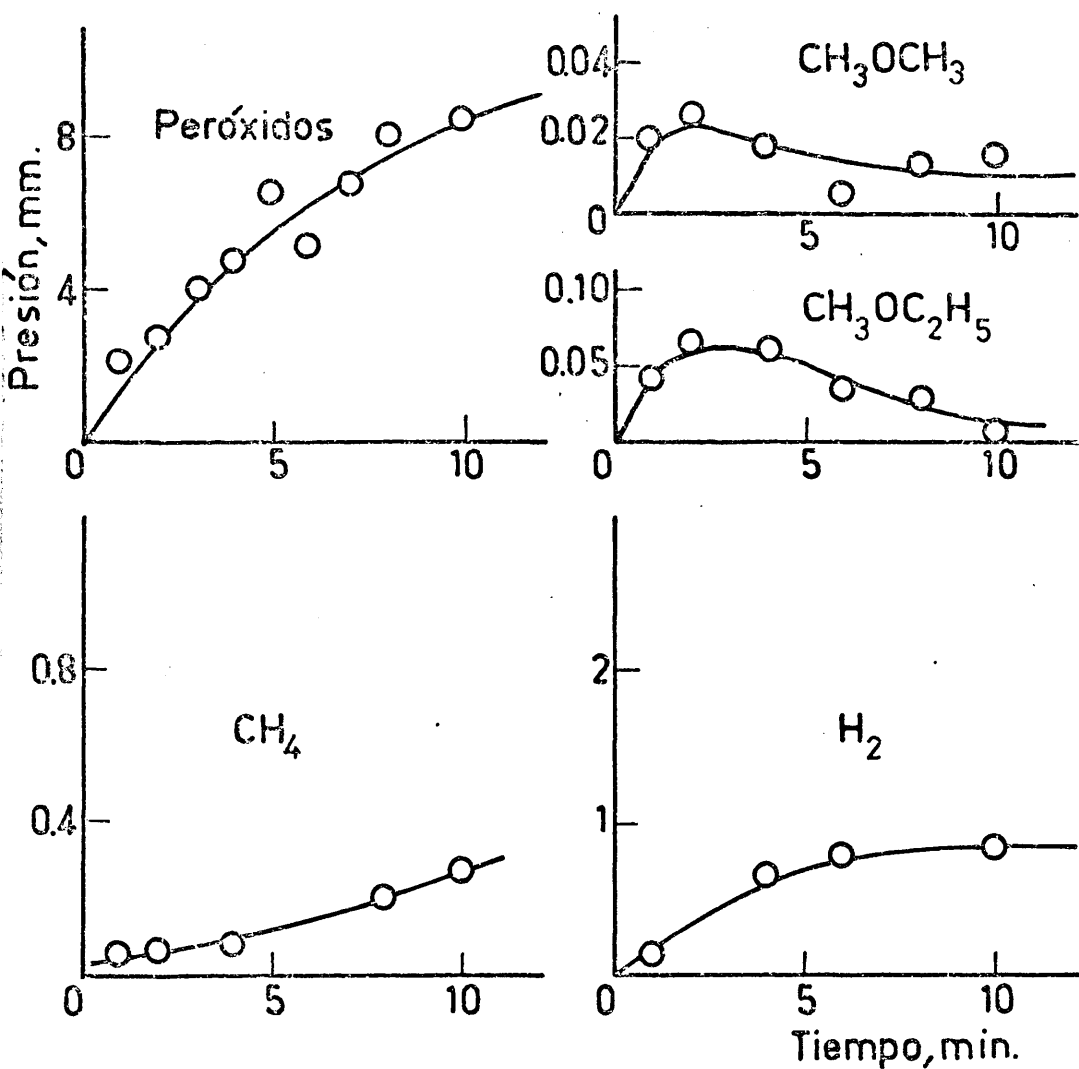


fig.13b. Oxidación de Metilol a 218° $p_0 = 250$ mm. $R=1$

hido, éter dimetílico, éter etil metílico, dimetil - acetil y formiato de metoximetilo) aumenta con el tiempo hasta alcanzar un máximo, decreciendo después a medida que la reacción progresa.

Los peróxidos formados en la oxidación de metilal (250 mm Hg de mezcla equimolecular de metilal - oxígeno) se han analizado por cromatografía de capa fina a 218 y 204°C. Se ha utilizado el método descrito en el apartado 2.3.2.2.2. En los cromatogramas obtenidos, se han observado dos manchas a $R_f = 0,14$ y 0,44, respectivamente.

A 218°C, se han llevado a cabo experimentos a diversos valores del tiempo de reacción (2, 4, 5, 6 y 7 minutos) y se han registrado cromatogramas simultáneos para poder comparar la intensidad de las manchas. La mancha a $R_f = 0,44$ tiene la máxima intensidad alrededor de 5 minutos, coincidiendo con el máximo de velocidad del incremento de presión.

Los experimentos realizados a 204°C indican una mayor intensidad de la mancha a $R_f = 0,44$ y una menor de la mancha a $R_f = 0,14$, con respecto a lo hallado a 218°C.

En un intento de identificar el posible hidropéroxido formado en la oxidación de metilal en fase gaseosa, se ha tratado de sintetizar $\text{CH}_3\text{OCH}(\text{OOH})\text{OCH}_3$. Aunque no hemos hallado esta síntesis descrita en la

bibliografía, Seyferth et alia (64) describen la síntesis del hidroperóxido análogo derivado del dietil acetal, $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OOH})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Por analogía con las indicaciones de estos autores se ha intentado la síntesis haciendo pasar durante varias horas un gaso controlado de oxígeno a través de metilal (25 cc) contenido en un tubo de cuarzo "Vitreosil", iluminado con un lámpara de mercurio Hannover modelo 679 A 36 de 450 W de potencia. Para evitar pérdidas de metilal, el tubo va provisto en su parte superior, de un dedo frío con CO_2 sólido.

Seyferth et alia indican que el rendimiento en hidroperóxido a partir de acetales no cíclicos es muy pequeño, debido a la formación de peróxidos dímeros y otros productos secundarios, y a la fácil escisión en radicales del hidroperóxido formado. Por esta razón, no hemos intentado aislar el hidroperóxido. Se ha utilizado directamente la mezcla formada en la síntesis, y se ha comparado el cromatograma de capa fina obtenido con el cromatograma de productos de oxidación de metilal en fase gaseosa, realizada en las condiciones siguientes: 2182, 250 mm Hg de mezcla equimolecular de metilal-oxígeno y 5 min. de tiempo de reacción. En ambos cromatogramas, se ha observado una mancha relativamente intensa ($R_f = 0,14$) y otra bastante débil ($R_f = 0,44$ aproximadamente).

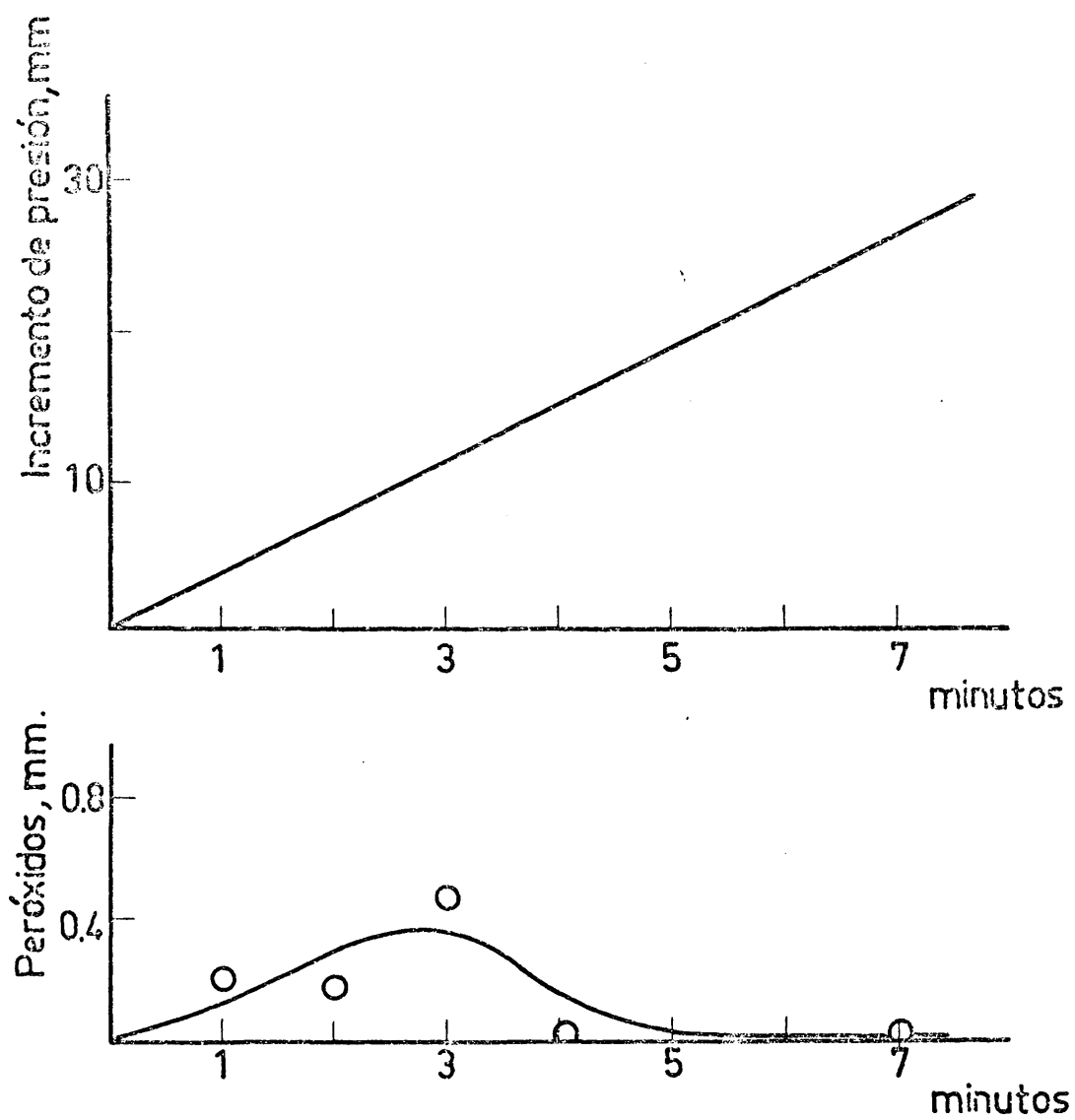


fig.12 .Oxidación de metilal a 372° , $R=20:1$, $p_0=105$ mm.

La primera se ha identificado como agua oxigenada, y la segunda debe ser probablemente el hidropéroxido buscado $\text{CH}_3\text{OCH}(\text{OOH})\text{OCH}_3$. El hecho de que las manchas observadas a $R_f=0,44$ sean débiles en ambos cromatogramas parece indicar que el hidropéroxido formado se descompone con facilidad, en las condiciones experimentales empleadas, tanto en la oxidación de metilal en fase gaseosa como en el proceso de síntesis descrito.

Se han llevado a cabo también análisis cuantitativos de mezclas de metilal:oxígeno 1:1, P_0 250 mm, a 190°. Los resultados obtenidos se reúnen en la Tabla 6 y Fig. 14.

3.2.2. Explosiones

Se han llevado a cabo análisis de los productos formados en la explosión de mezclas equimoleculares de metilal - oxígeno a 278° y presión inicial 130 mm. Los resultados contenidos en la Tabla 7 representan el valor medio de tres experimentos iguales. Comparando las cantidades relativas de productos formados en la reacción lenta con las de la explosión, se observa un gran aumento de productos de craqueo (hidrógeno e hidrocarburos) en esta última. La causa hay que buscarla en la gran rapidez de la reacción exo-

TABLA 6

Productos de oxidación de metilal

Temperatura, 1900; presión inicial, 250 mm; R = 1

(Presiones expresadas en mm en el reactor)

t_R (min)	2	4	6	8	10
Eter dimetilico		0,033	0,0116	0,0031	
Eter metil etilico		0,082	0,0295	0,0215	
Acetaldehído		0,0085	0,0086	0,0081	
Formiato de metilo	0,43	0,53	1,08	1,15	1,39
Metilal		95,7	116	115	94,4
Metanol	0,56	0,74	1,57	2,16	1,92
Carbonato de metilo			0,035	0,031	0,06
Agua		3,14	8,7	0,2	11,5
Etanol		0,026		0,0039	0,014

TABLA 6 (continuación)

t_R (min)	2	4	6	8	10
Formiato de metoximetilo		0,006	0,053	0,0045	0,019
Formaldehído	0,80	1,26	1,3	1,98	0,58
Acido acético			0,015	0,018	0,015
Oxígeno	114,3	115	111,3	109,4	107
Monóxido de carbono	0,03	0,16	0,30	0,47	0,53
Dióxido de carbono	0,65	1,86	2,84		4,4
Metano		0,047	0,017		0,020
Hidrógeno	0,057	0,049	0,11	0,091	0,15
Peróxidos	0,197	0,235	0,197	0,173	0,20
Incremento de presión	0,5	1,5	2,5	4	5

PEROXIDOS

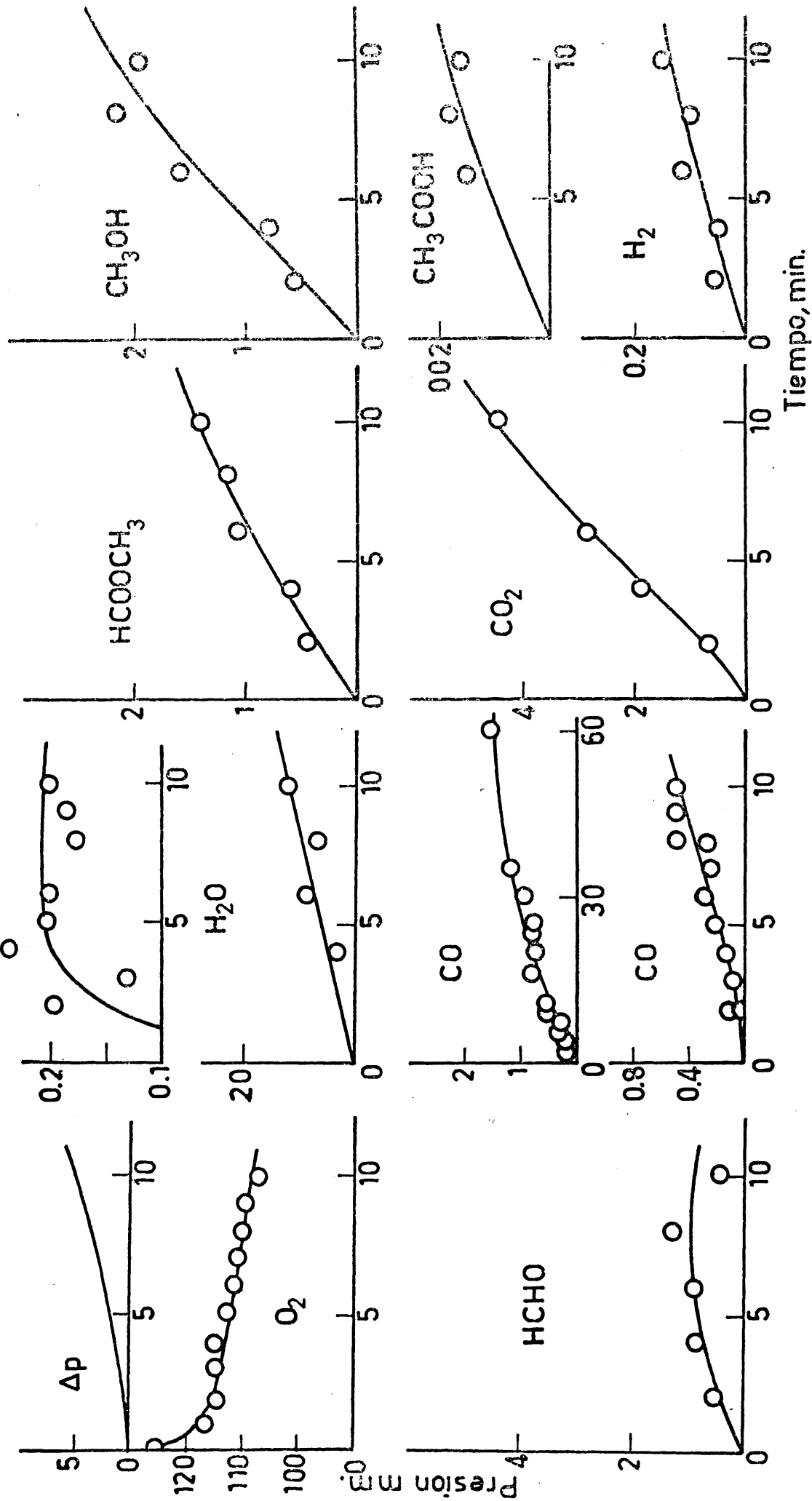


fig.14. Oxidación de Metilal a 190° $p_0 = 250\text{mm}$, $R=1$

TABLA 7

Productos formados en la explosión de mez-
clas equimoleculares de metilal - oxígeno
Temperatura, 278°; P₀ 130 mm.
(valores medios de tres experimentos)

Incremento de presión	226
Eter dimetilico	0,045
Eter metil etílico	0,024
Acetaldehido	0,019
Formiato de metilo	0,32
Metilal	4,3
Dimetil acetal	0,016
Metanol	0,22
Etanol	0,015
Carbonato de metilo	0,16
Formiato de metoximetilo	trazas
Agua	97
Formaldehido	0,134
Oxígeno	6,1
Monóxido de carbono	139
Dióxido de carbono	15,2
Metano	11,7
Etileno	7,2
Etano	0,14
Hidrogeno	110

térmica iniciada, que impide que se disipe el calor desprendido. La reacción se convierte momentáneamente en adiabática con una gran elevación de temperatura que provoca el craqueo.

3.2.3. Llamas frías

En la oxidación de metilal, se ha observado que, en determinadas condiciones experimentales, al sumentar la presión total inicial de una mezcla de metilal-oxígeno de composición determinada, se produce una transición de llama fría a explosión que no es discontinua sino gradual.

En la fig. 15 se han representado los valores del incremento de presión observado en dos series de experimentos realizados a 268° con mezclas metilal-oxígeno, siendo $R = 1,5$ y 2 , respectivamente. Y en la fig. 16 los hallados en otra serie realizada a 270° y $R = 2,5$. En todas ellas, la zona rayada representa reacción lenta. La parte inferior de la curva sigmoide contiene los incrementos de presión debidos a pequeñas llamas frías; la parte rápida ascendente representa la transición a explosión; y los puntos situados en la recta que pase por el origen representan los incrementos de presión debidos a explosión total. Se han hecho análisis cuantitativos de los productos formados en las condiciones de la serie de

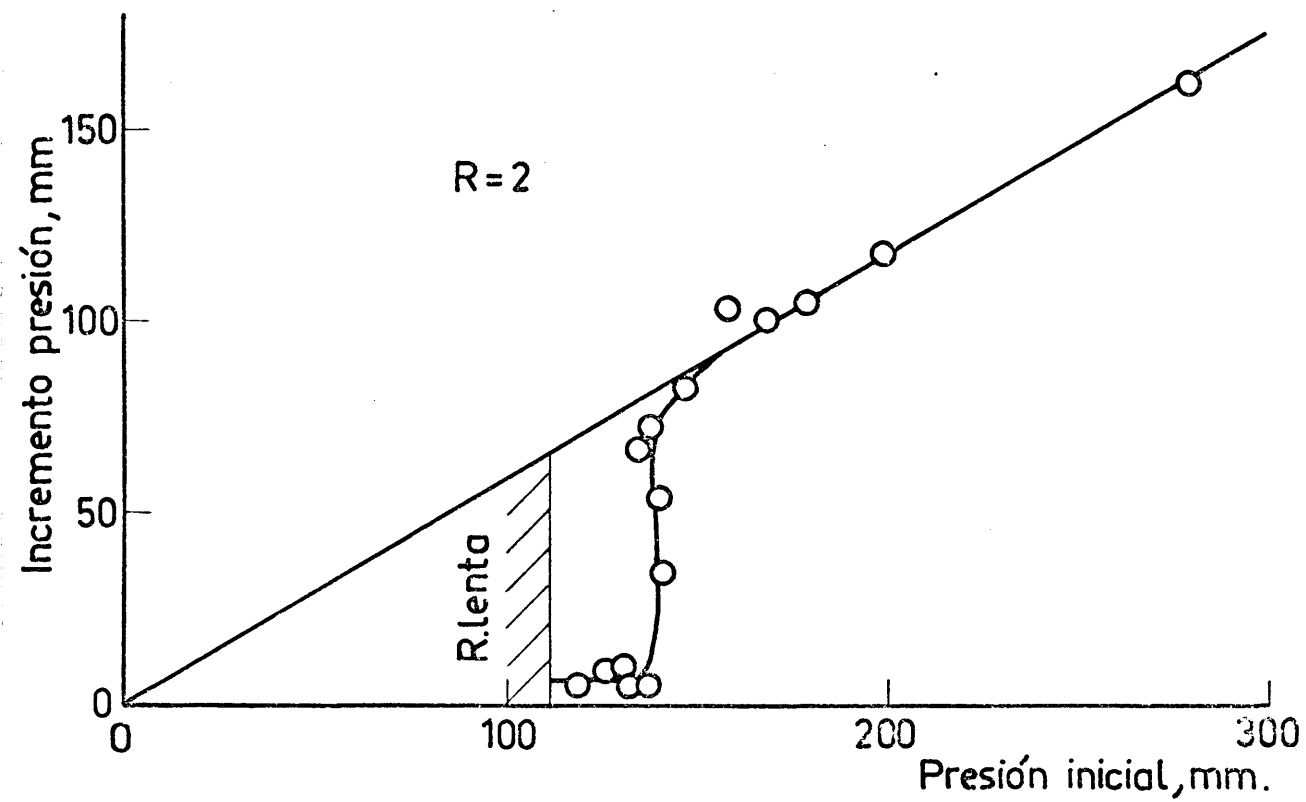
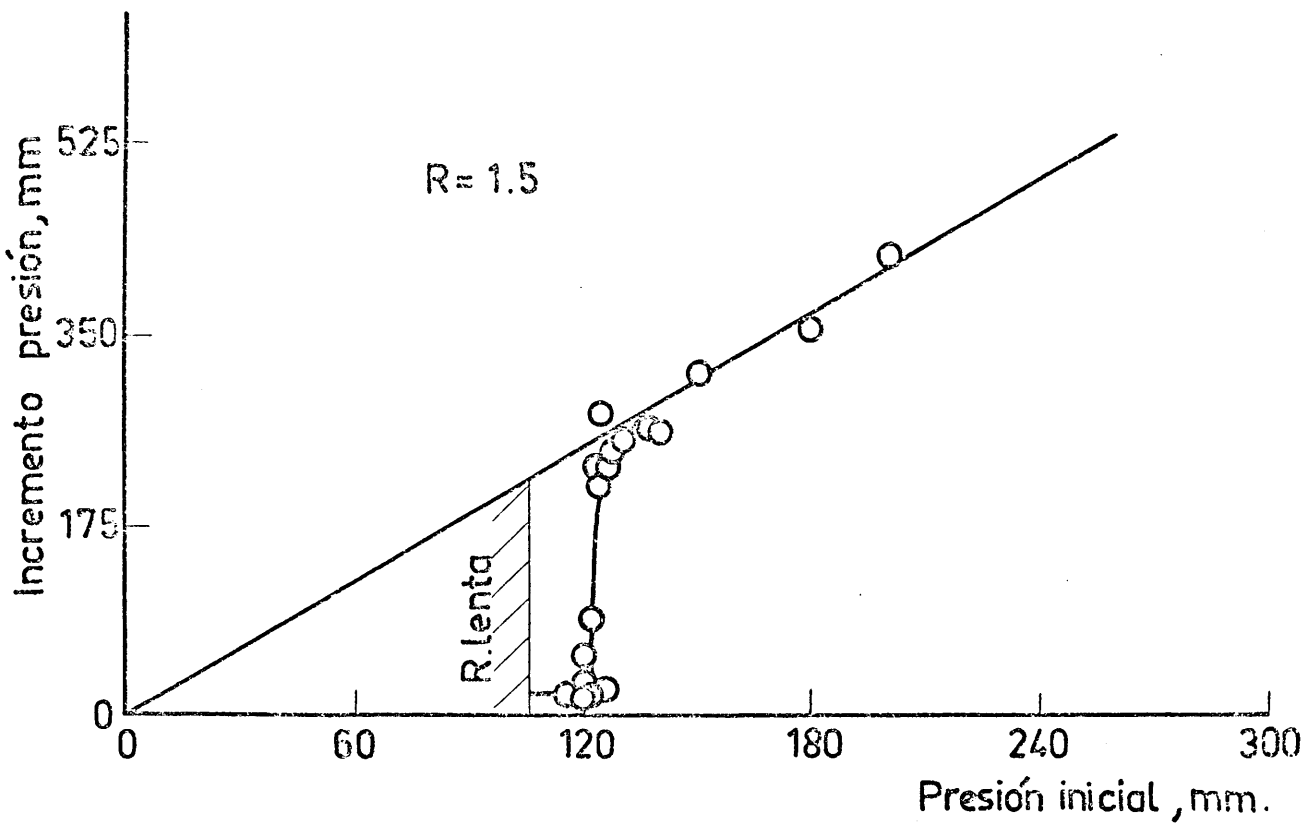


fig.15. Temperatura 268°.

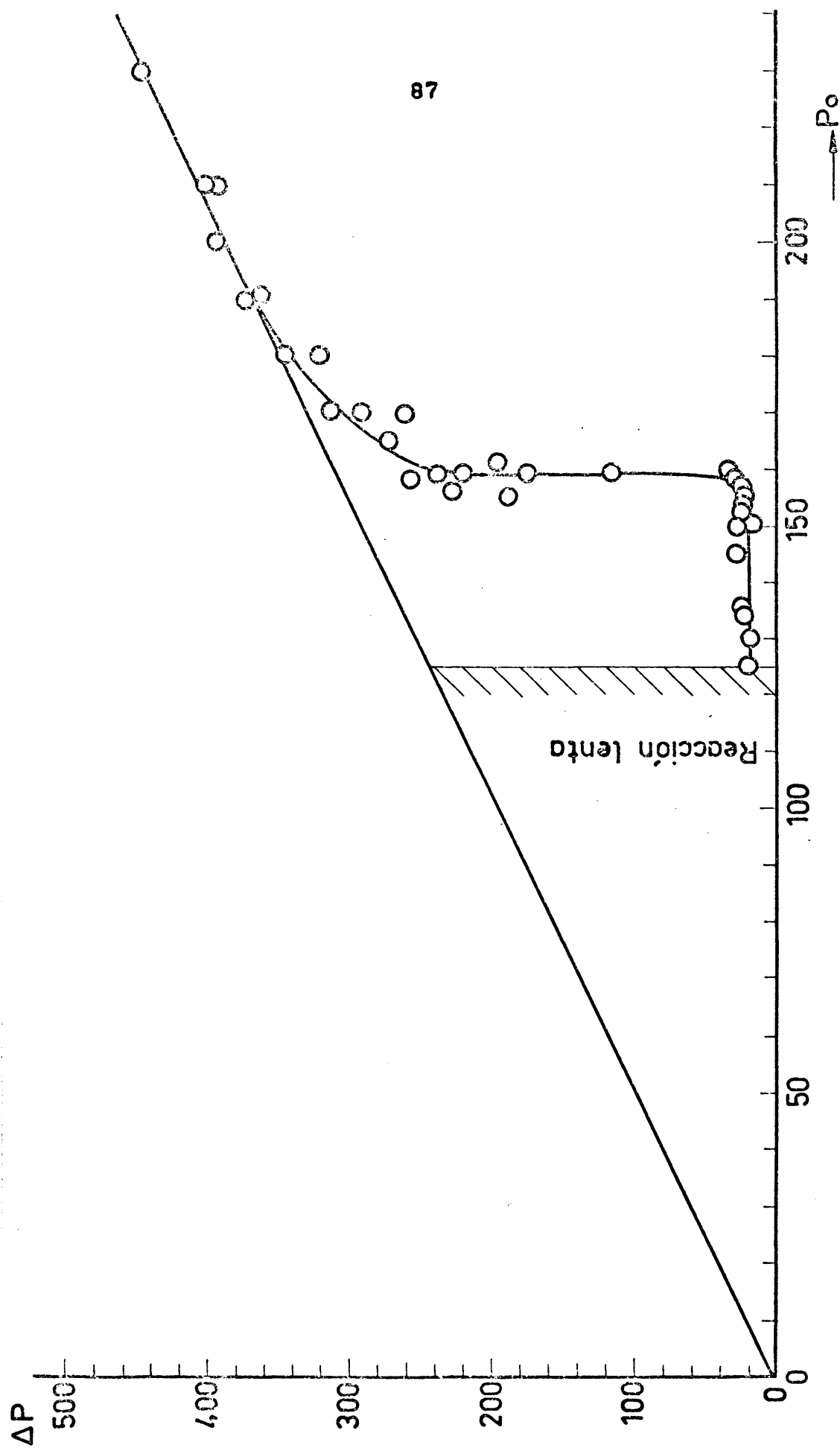


fig.16 .transición de llama fría a explosión en la oxidación
de metilal a 270° , $R=2,5$.

TABLA 8

Productos formados en llamas frías de metilal - Oxígeno

Temperatura 2702 ; R = 2,5

(presiones, en mm en el reactor)

Po	150	155	159	159	159	160	170	170	170	190	210
ΔP	17	21	116	236	33	262	292	370	394		
Eter dimetilico	0,056	0,028	0,016	0,031	0,04		0,024				
Eter etil metilico	0,020	0,023	0,014	0,018	0,026		0,013	0,009			
Acetaldehido	0,031	0,020	0,16	0,12	0,059		0,16	0,20	0,24		
Formiato de metilo	13,1	14,0	14,1	8,3	14,6	10,8	10,5	6,0	4,3		
Metilal	68,3	77,8	43,4	16,5	76,2	15,1	23,2	16,3	12,2		
Dimetil acetil	0,016	0,01	0,005	0,005	0,026	0,22	0,027		0,035		
Metanol	4,93	5,78	6,31	8,5	6,0	7,3	12,4	4,5	8,9		
Etanol			0,005	0,13		0,09	0,10		0,13		

TABLA 8 (continuación)

Po	150	155	159	159	160	170	170	170	190	210
ΔP	17	21	116	236	33	262	292	370	394	
Agua	21,7	25,4	58,4	60,4	27,3	53,2	79,3	95,5	102	
Carbonato de metilo		0,077	0,029		0,015	0,10	0,23			
Formiato de metoxi- metilo	0,51	0,069	0,021		0,061			0,022		
Formaldehido	10,4	7,8	10,9	5,3	14,4	4,1	5,3	4,8	4,8	
Hidrogeno (dif)		1,7	32,7	99,5	3,44	108,3	120	171	186,5	

TABLA 8 (continuación)

P _O	150	153	155	159	165	170	180	190	200	210
△P	26	24	187	219	270	312	344	368	392	398
Monóxido de carbono	9,0	8,1	105,4	114,2	146	167	210	212	218	220
Dióxido de carbono	1,6	1,7	10,1	11	14,7	14	13,1	16	16,4	16,8
Metano	4,8	4,3	61,6	68,1	78,0	79	95,3	98,2	102,7	112
Etileno		0,014	2,02	2,18	3,9	5,6	5,8	7,5	7,7	8,2
Etano	0,46	0,48	3,05	3,16	2,44	3,1	2,9	3	3	3,4
Hidrógeno	3,34	1,73	49,1	64,4	96,3	123	152		157	155
Oxígeno	23,8	25,3	7,9	6,7	4,7	4,6	4,1	2,7	4	4,1

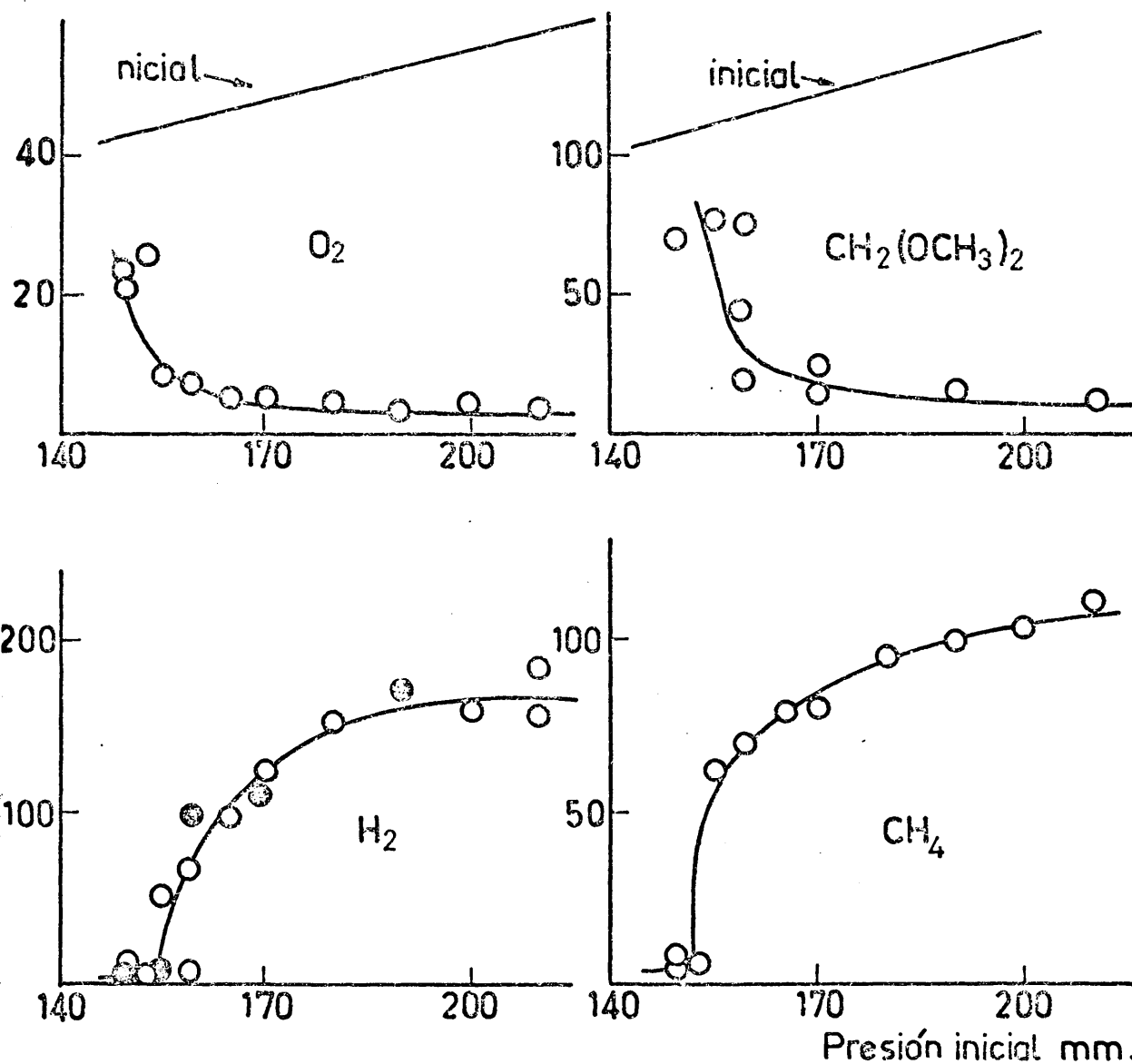


fig.17.a. Productos de oxidación de Metilal en la transición de llama fría a explosión a 270°, R=2.5

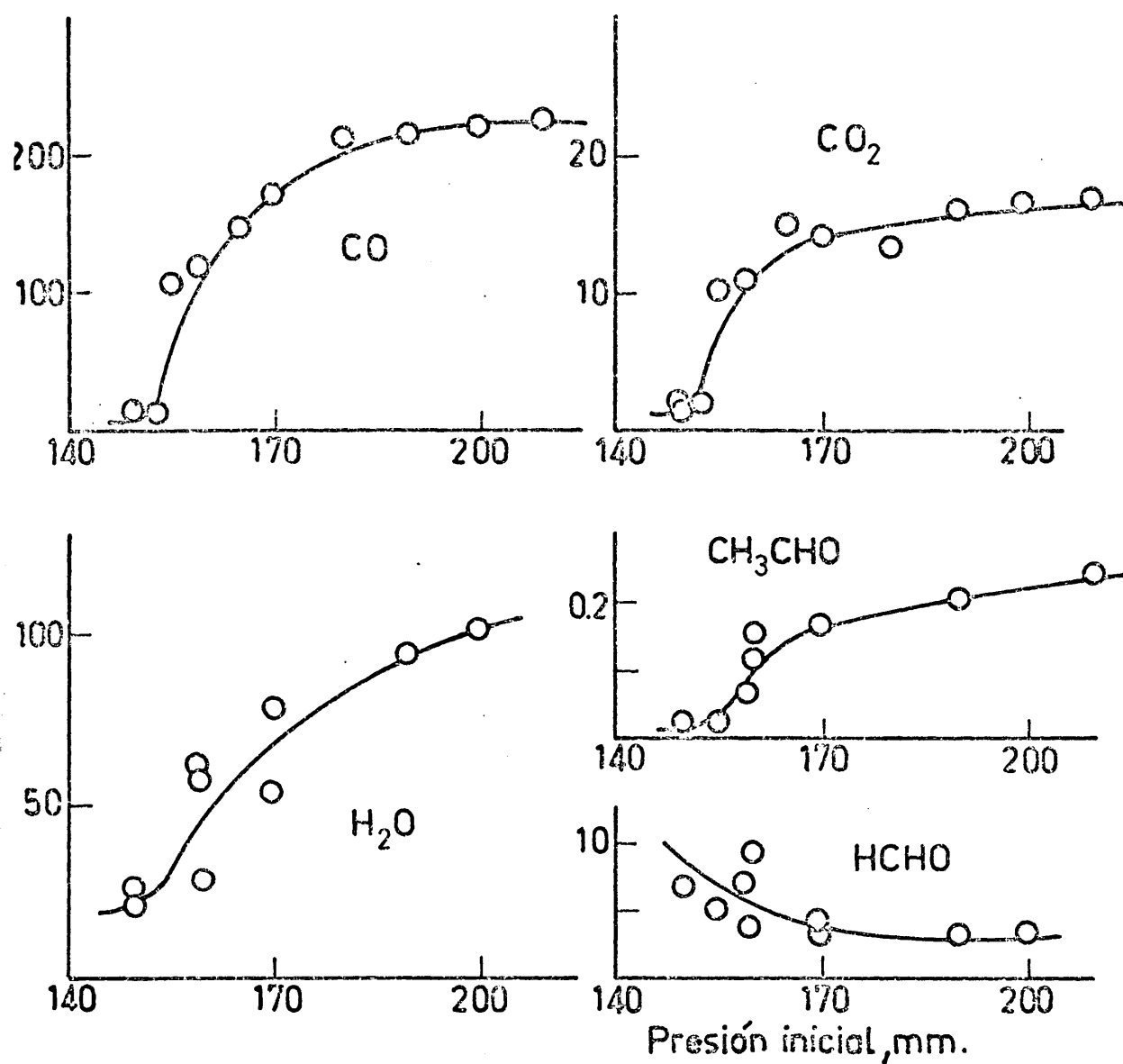


fig.17a. Productos de oxidación de Metilal en la transición de llama fría a explosión a 270°, R=2.5

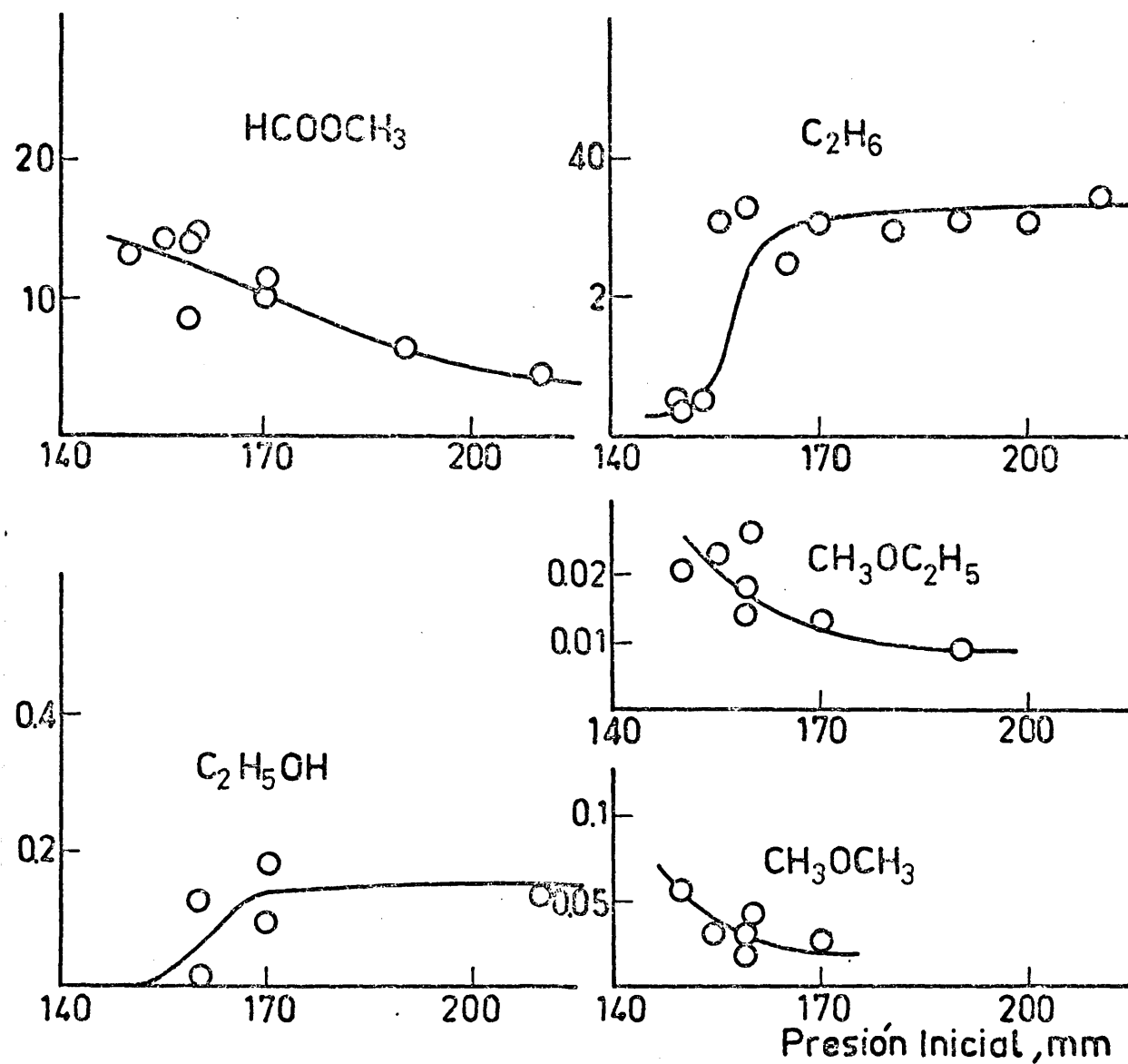


fig.17b. Productos de Oxidación de Metilal en la transición de llama fría a explosión a 270° , $R=2.5$

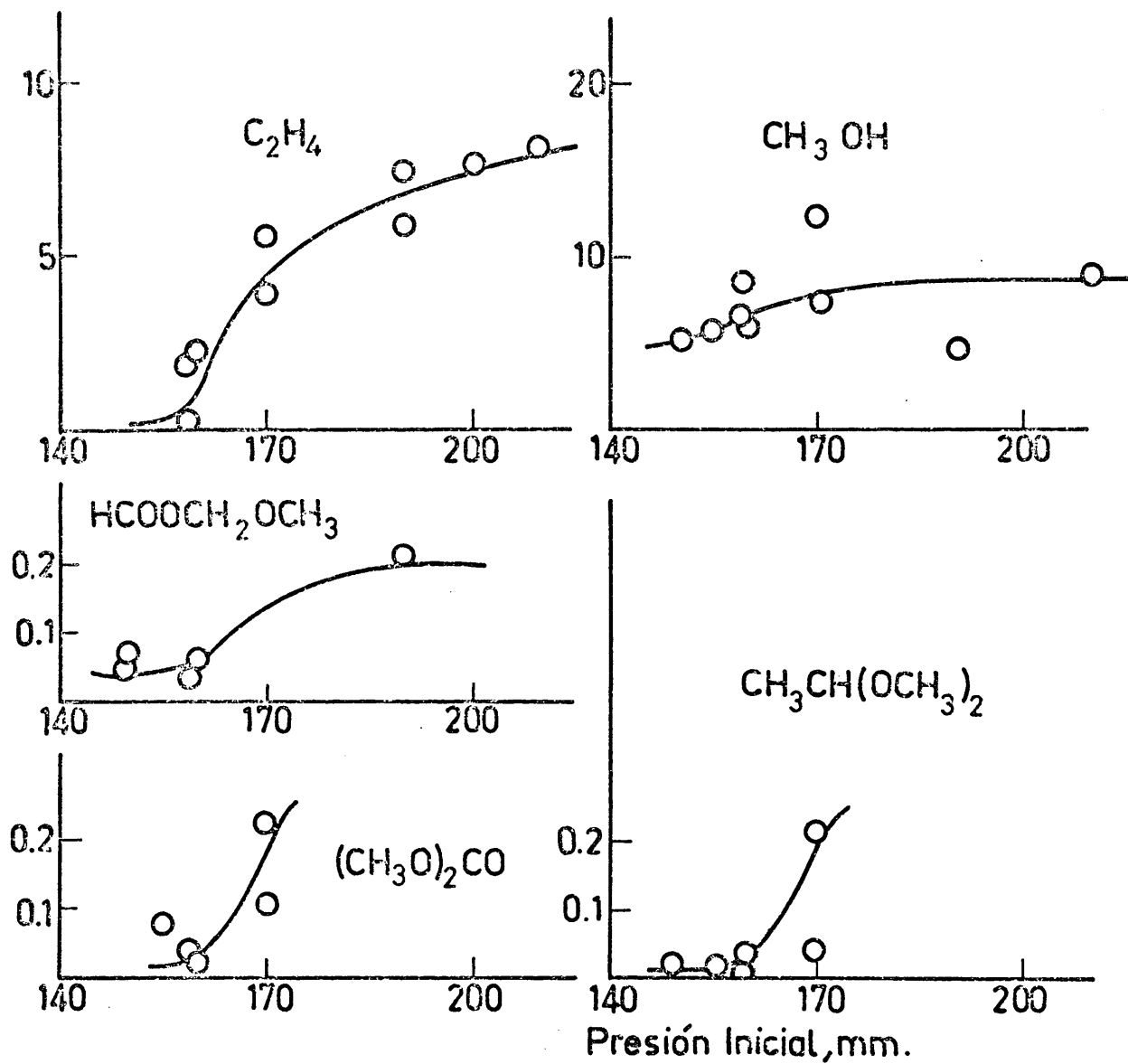


fig.17b. Productos de Oxidación de Metilal en la transición de llama fría a explosión a 270° , $R=2.5$

la fig. 16. Los resultados hallados se encuentran reunidos en la Tabla 8 y figs. 17 (a) y 17 (b). El hábito de las curvas presión-tiempo correspondientes a los productos más importantes es análogo al de la curva incremento de presión-tiempo (véase fig. 7). No obstante, la presión de algunos productos (formiato de metilo, éteres, dimetil acetal y formaldehído) disminuye al aumentar la presión inicial de la mezcla. Probablemente la causa de esta disminución sea que, a presión mayor, la reacción se verifica en mayor extensión y, por lo tanto, se mayor el calor liberado, aumentando la temperatura hasta valores a los que tiene lugar la oxidación o craqueo de los compuestos mencionados.

3.2.4. Reacción lenta en presencia de poco oxígeno

Se analizaron cuantitativamente los productos de oxidación de mezclas metilal-oxígeno a $R = 20$, presión inicial 105 mm y 372° de temperatura. Los resultados se reúnen en la Tabla 9 y figs. 18 (a) y 18 (b). Casi todos los productos presentan curvas de incremento de presión-tiempo similares a la curva homóloga de reacción.

Se han encontrado ácido fórmico y ácido acético aunque en muy pequeña proporción, por lo que he habido que analizarlos aparte inyektando en el cromatógrafo

TABLA 9

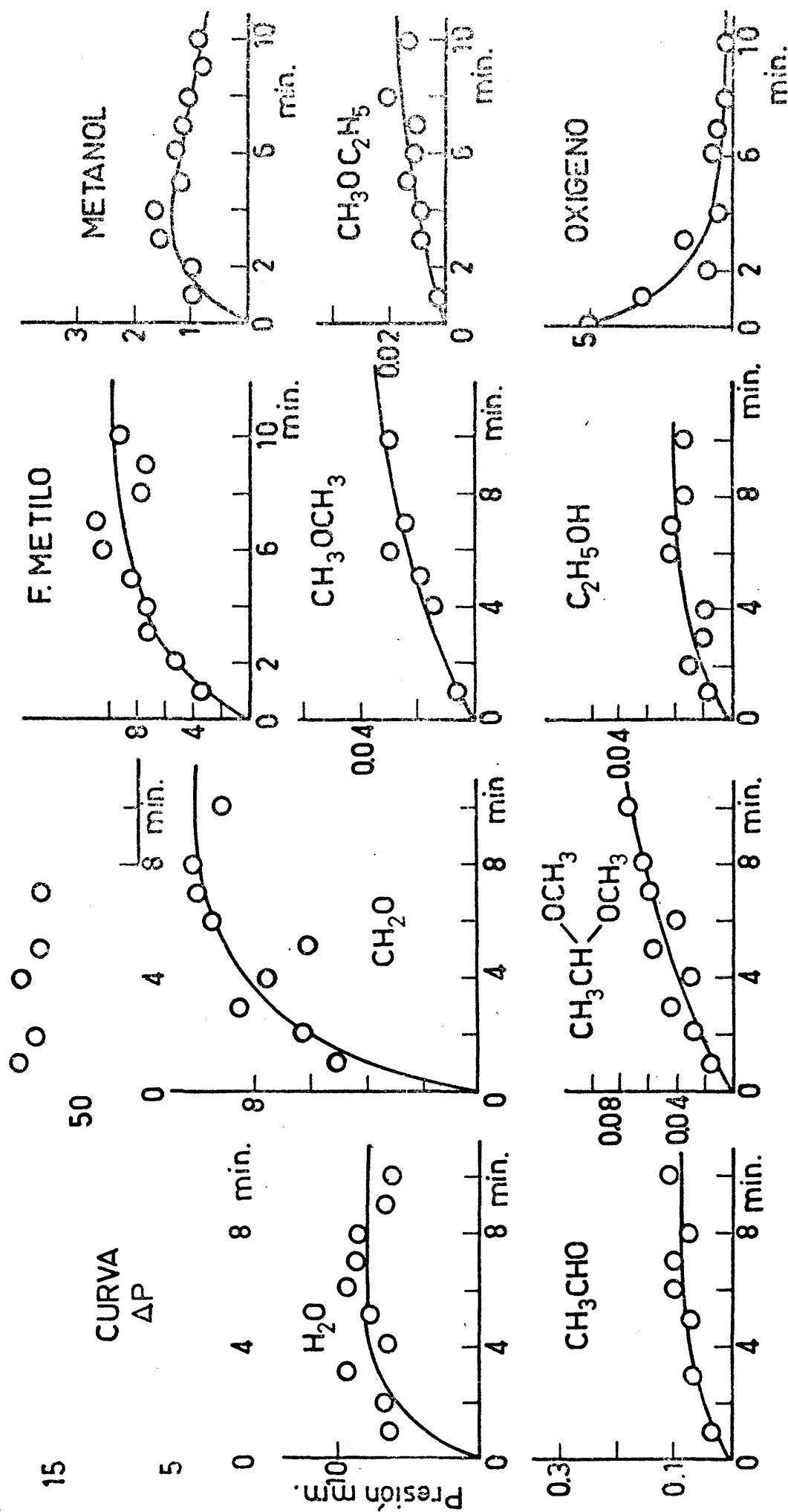
Productos de oxidación de metilal en presencia
de poco oxígeno. Temperatura 372º; P = 20
(presiones en mm en el reactor)

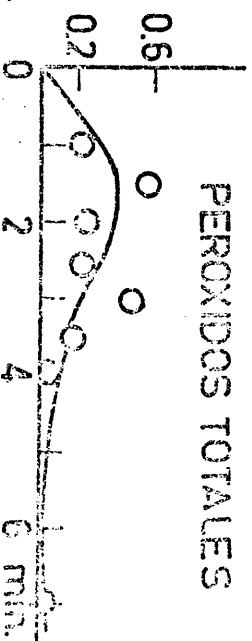
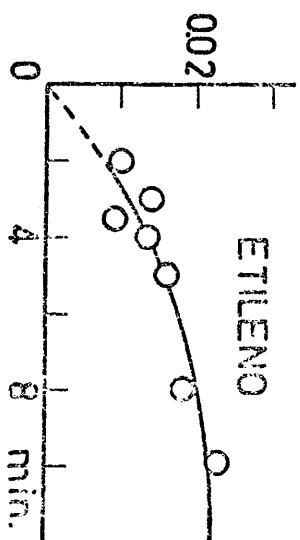
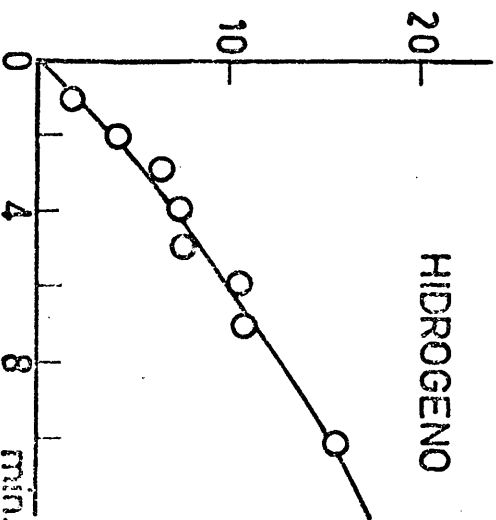
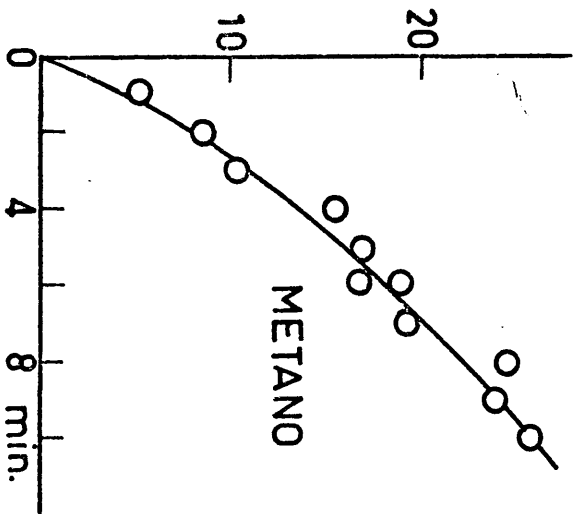
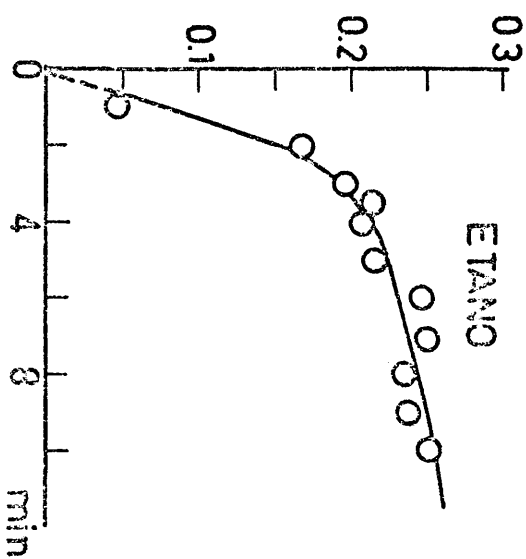
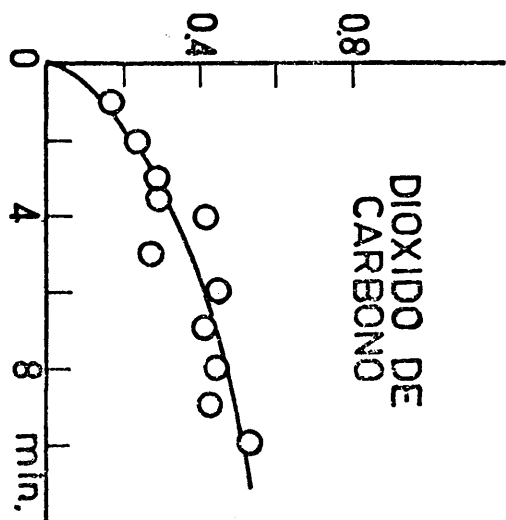
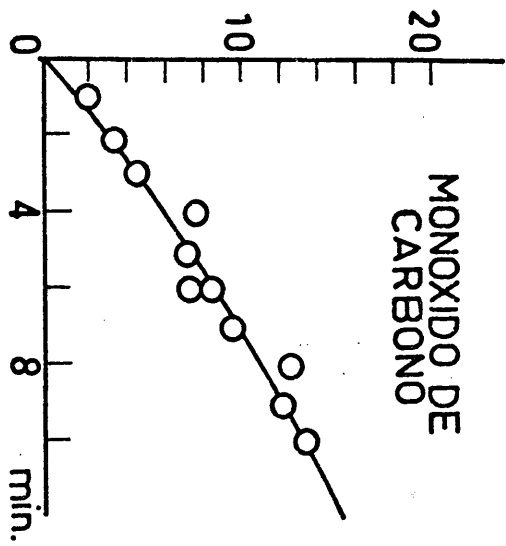
t _R (min)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Eter dimetilico	0,005			0,0136	0,0188	0,0297	0,024			0,03
Eter etil metilico	0,0029		0,00926,0079		0,0132	0,0813	0,010	0,0206		0,0127
Acetaldehído		0,0341	0,072		0,0724	0,1039	0,103	0,0701		0,107
Formiato de metilo	4,4	5,16	7,29	7,11	8,35	10,34	10,67	7,51	7,3	9,15
Metilal	75,7	69,32	66,8	76,71	67,8	61,25	67,6	54,2	50,5	51,4
Dimetil acetal	0,0016	0,0027	0,004	0,003	0,0056	0,004	0,006	0,0064	0,0116	0,0075
Metanol	0,98	0,970	1,54	1,60	1,148	1,27	1,16	1,04	0,775	0,86
Etanol	0,009	0,015	0,01	0,0094		0,023	0,023	0,163	0,0065	0,017
Agua	6,3	6,7	9,36	6,3	7,65	9,4	8,7	8,4	6,65	6,2

TABLA 9 (continuación)

t_R (min)	1	2	3	3 1/2	4	5	6	7	8	9	10
Formaldehído	4,96	6,16	8,0		7,44	6,03	9,17	9,8	10,1		9,0
Monóxido de carbono	2,28	3,49	4,56		7,92	7,19	8,23	9,62	12,7	12,4	13,4
Dióxido de carbono	0,164	0,235	0,285	0,196	0,42	0,265	0,448	0,415	0,44	0,42	0,52
Metano	5,0	8,31	10,24		15,24	16,56	17,65	19,3	24,2	23,7	25,5
Etileno		0,01	0,0135	0,0089	0,013	0,0159	0,033		0,0178		0,0225
Etano	0,048	0,167	0,194	0,212	0,207	0,213	0,244	0,247	0,252	0,236	0,248
Hidrógeno	1,7	4,1	6,5		7,23	7,45	10,4	10,55			15,7
Oxígeno	3,4	0,95	1,77		0,44		0,68	0,46	0,3		0,2
Peróxidos	0,2	0,16	0,47	0,18	0			0			
Incremento de presión	6,5	12	16,5	18	19,5	22,5	24,5	24,5	26,5	28,5	29,5

Nota: Se detectaron cantidades del orden de 10^{-3} mm de líquidos acético y fórmico.

fig.18aOxidación de Metilal en presencia de poco oxígeno. $p_0=105$, $R=20$ 372°



Se alícuotas de los productos condensados en CO_2 sólido en un tubo de 1 cc de volumen, diluídos en 10 microlitros de etil metil cetona, cuyo pico no interfiere en el cromatograma. Se detectaron cantidades del orden de la milésima de mm de Hg en el reactor.

3.3. INFLUENCIA DE DIVERSOS FACTORES

3.3.1. Aditivos

Un gran número de compuestos añadidos a una mezcla de combustible-oxígeno, son capaces de efectar el curso de la reacción, acelerándola o inhibiéndola. El estudio de la influencia de estos aditivos puede ser muy útil para establecer o confirmar algunos aspectos del mecanismo de la oxidación. A continuación describimos el efecto causado por algunos de estos aditivos en la oxidación de metilal.

Metanol.— El metanol es un producto formado en la oxidación de metilal. En las figs. 19 y 20 se encuentran los resultados obtenidos adicionando este inhibidor en la oxidación de metilal, a 218 y 268°, respectivamente. Para que sirvan de reacción en blanco se han llevado a cabo experimentos de oxidación de metanol a las mismas temperaturas, comprobándose que no se produce incremento alguno de presión. Las figs. 19 y 20 muestran de modo claro el acusado efecto inhibidor del alcohol metílico en la oxidación de metilal, manifesta

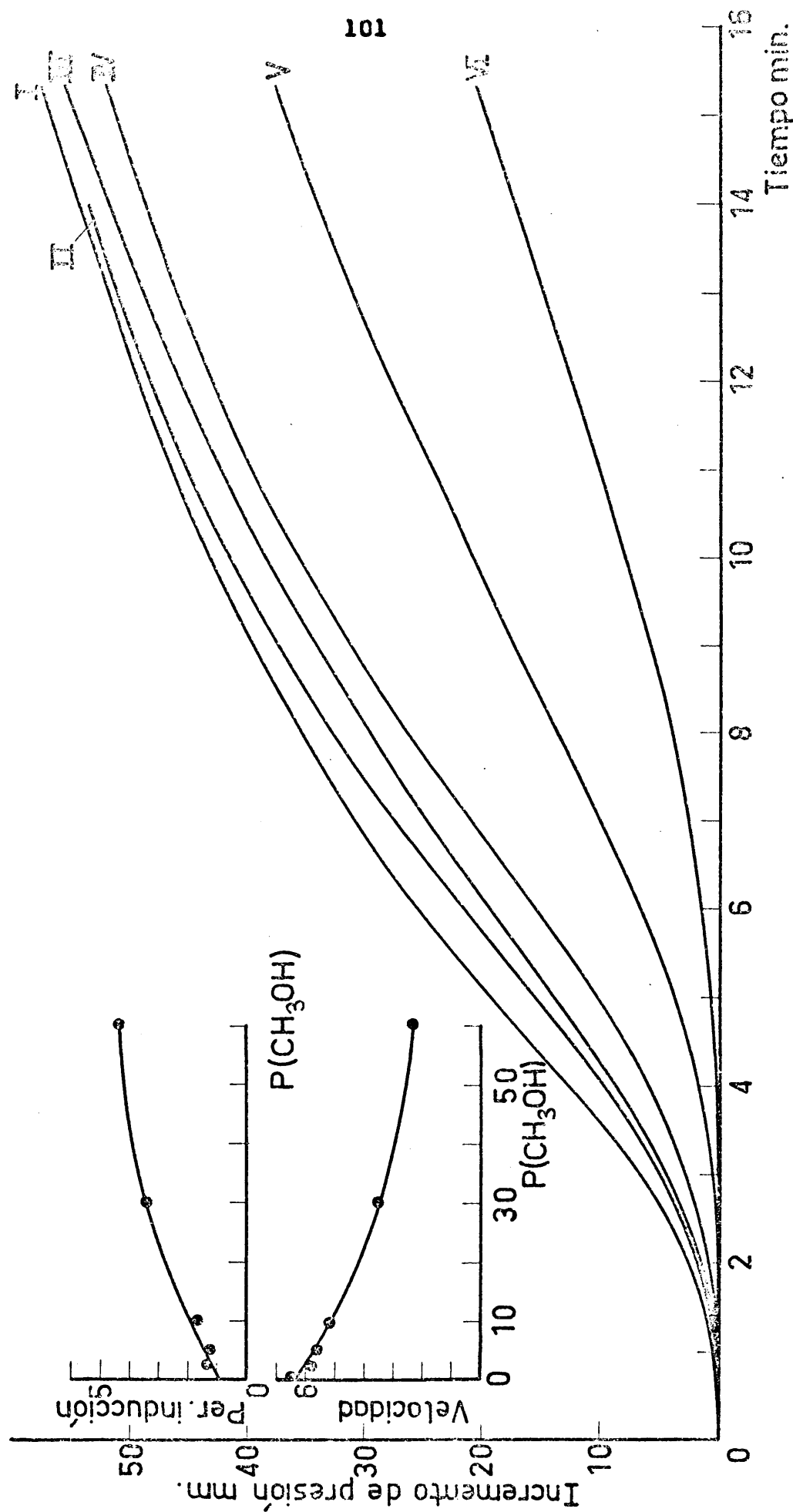


Fig.19.Oxidación de Metilal en presencia de Metanol a 218°.Metilal 125mm.P.Oxígeno 125mm

Curvas I-0;II-2;III-5;IV-10;V-30;VI-60mm de Metanol.

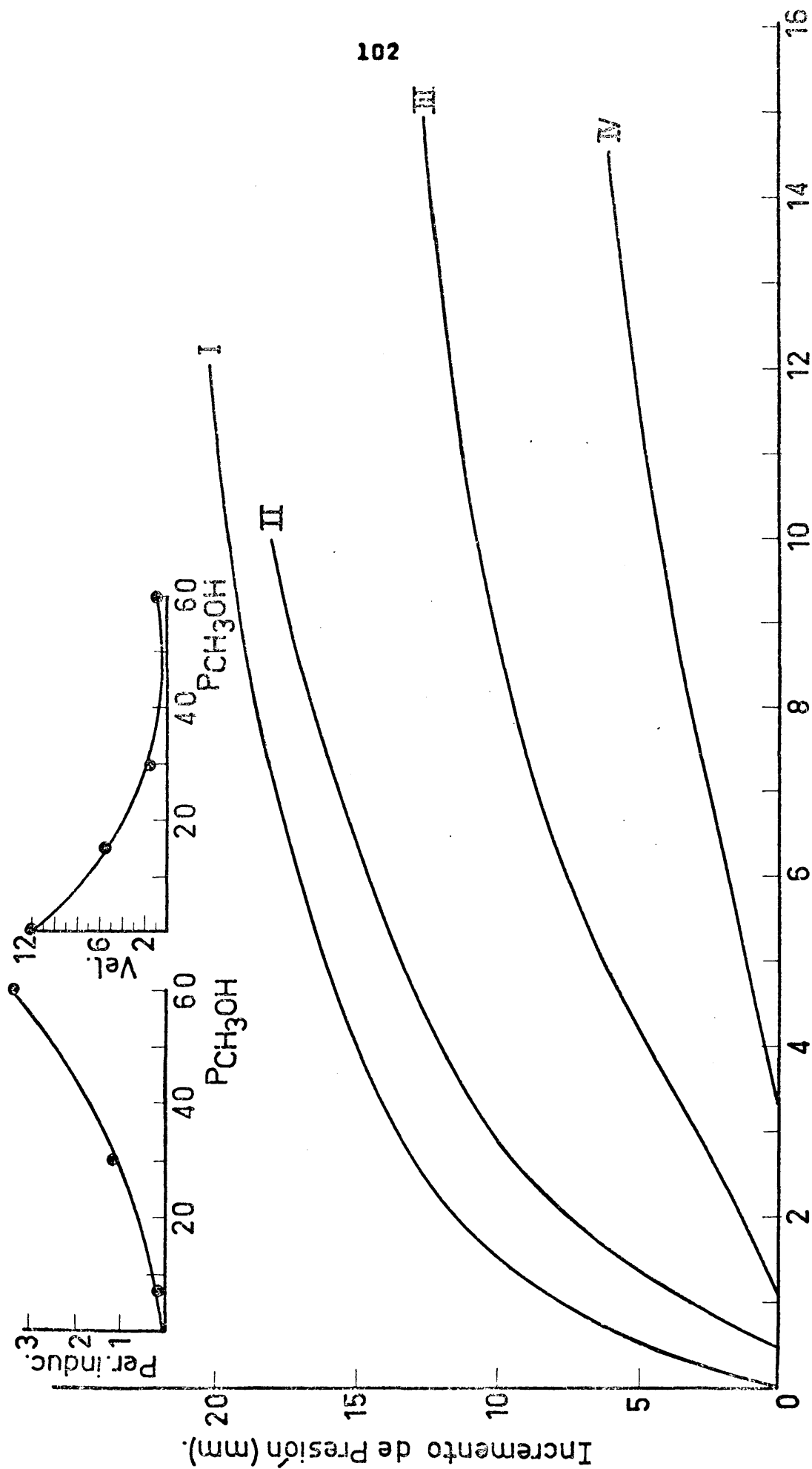


Fig.20.Oxidación de Metilal en presencia de Metanol a 268°.Metilal 40mm,Oxígeno

40mm.Curvas: I-0; II-15;III-30;IV-60mm de Metanol

de tanto en el aumento considerable del período de inducción como en la disminución de la velocidad de reacción.

Formiato de metilo.— Este compuesto se forma en cantidad considerable en la oxidación de metilal, — por lo que convenia averiguar si producía algún efecto secundario de importancia que pudiese enmascarar la reacción de oxidación de metilal. Añadido a una mezcla equimolecular de metilal-oxígeno a 268°, no parece ejercer influencia en la velocidad inicial de aumento de presión (fig. 21), si bien el incremento total de presión es algo mayor en presencia que en ausencia de editivos. A 218°, el efecto es algo diferente, aumentando el período de inducción y disminuyendo la velocidad de incremento de presión al añadir formiato de metilo a una mezcla de metilal-oxígeno, cuyas condiciones experimentales fueron: presión total inicial 250 mm, $R = 1$. En ambas casos, sin embargo, el efecto no parece ser importante, especialmente en el comienzo de la reacción. Experimentos en ausencia de metilal indican que el formiato de metilo no se oxida en esas condiciones experimentales.

Agua.— El agua es un producto que se forma en todos los procesos de oxidación en fase gaseosa. En la oxidación de metilal, se ha estudiado el efecto que produce su edición a 268 y 218°. A 268° produce una

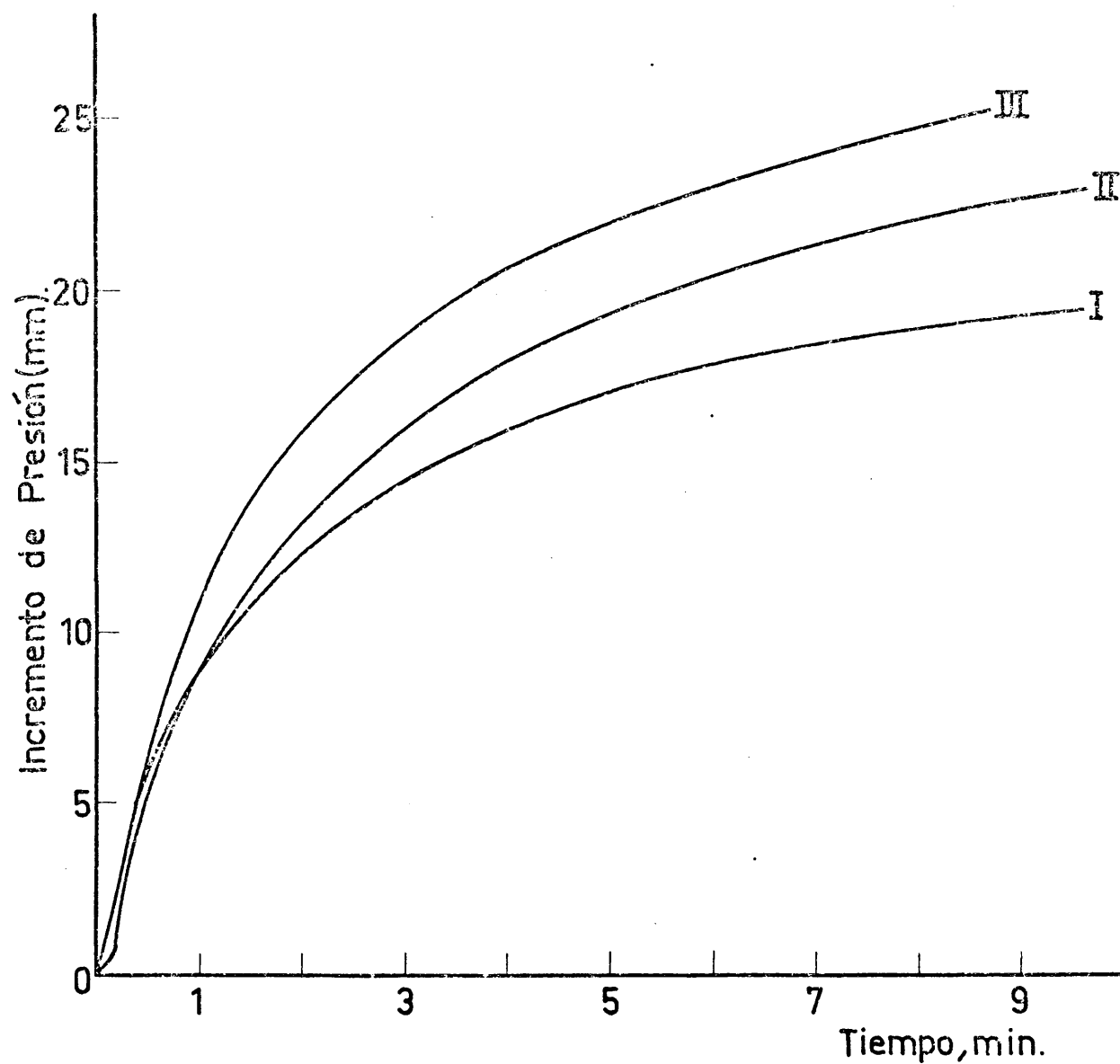


Fig.21. Oxidación de Metilal en presencia de Formiato de Metilo
a 268°. P. Metilal 40mm; $P.O_2$: 40mm; P. Formiato de Metilo
Curvas: I—0 II—30 III—60mm

aceleración (fig. 22) en la reacción lenta de una - mezcla equimolecular de metilal-oxígeno cuya presión total es de 80 mm. La aceleración es considerable para pequeñas cantidades de agua, pero para adiciones mayores parece ser debida únicamente a un efecto de dilución, ya que la representación de velocidad frente a la presión de vapor de agua se hace paralela a la curva correspondiente con adición de gas inerte - (nitrógeno) (véase fig. 22).

A temperaturas bajas 218° el vapor de agua parece tener escasa influencia en la oxidación de metilal.

Acetaldehído.- A bajas temperaturas (218°), en condiciones alejadas de los límites de explosión de llamas frías, el acetaldehído ejerce solamente un pequeño efecto acelerador de la oxidación de metilal. En la fig. 23, la curva I corresponde a la reacción de una mezcla equimolecular de metilal-oxígeno, - $P_0 = 250$ mm; la curva II, a una mezcla que contiene 30 mm de acetaldehído y 125 mm de oxígeno, y la curva III corresponde a 125 mm de metilal, 125 mm de oxígeno y 30 mm de acetaldehído, pudiendo considerarse esta mezcla, en lo que a composición se refiere, como la suma de las mezclas I y II. Con fines de comparación, se ha representado en la misma figura la - curva de trazos, hallada sumando las curvas I y II.

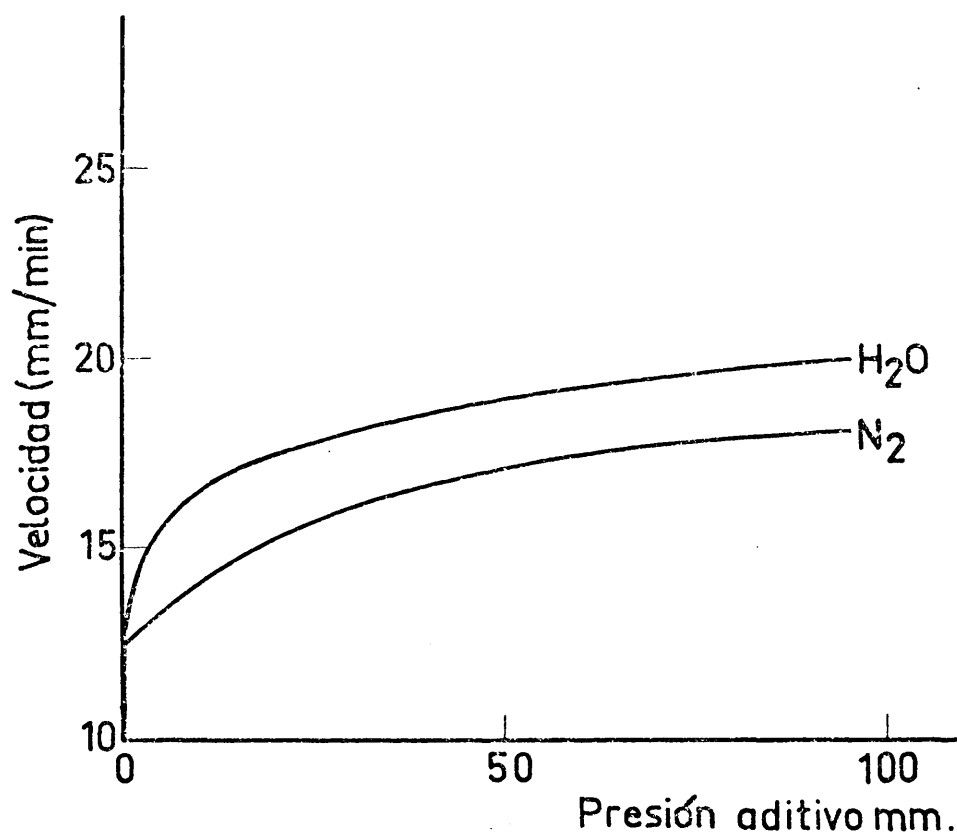


Fig.22 Influencia de agua y de Nitrogeno en la oxidación de Metilal (1:1) a 268°. P. 80mm.

La fig. 23 demuestra que el acetaldehído produce un pequeño efecto acelerador en la reacción y que, a partir de 8 minutos, aparece un secenso notable del incremento de presión, debido probablemente a reacción secundaria entre los productos formados.

A temperaturas más altas, en la zona en que aparecen llamas frías en la oxidación normal de metilal (268°), pequeñas cantidades de acetaldehído añadidas a una mezcla de metilal-oxígeno (presión total 80 mm, $R = 1$), aceleran claramente la reacción (fig. 24), apareciendo llamas frías para adiciones superiores a 1,9 mm.

Es de advertir que para que tenga lugar la aparición de llamas frías, en estas condiciones, en mezclas equimoleculares de metilal-oxígeno por edición de una pequeña cantidad de acetaldehído, es necesario que la presión total de la mezcla en ausencia de éste se encuentre próxima al límite de la zona de llamas frías (véase fig. 3). Por debajo de $P_0 = 75$ mm de mezcla inicial no se ha logrado inducir llamas frías mediante esas pequeñas adiciones de acetaldehído.

Con el fin de interpretar en lo posible la función de acetaldehído en la aceleración de la reacción, se han determinado a la misma temperatura (268°) los límites de mezclas de acetaldehído-oxígeno (fig. 25). En gran parte de la zona rayada de la figura, se ha

observado la formación de llamas frías, pero no hemos establecido los límites porque las llamas frías aparecen a presiones muy bajas, y los incrementos de presión producidos eran tan pequeños que resultaban prácticamente indeterminables. En cualquier caso, la fig. 25 demuestra que las ediciones de acetaldéhid o este temperatura se han hecho en condiciones en que el propio acetaldéhid produciría por sí mismo, al oxidarse, una llama fría o una explosión.

Así pues, la llama fría del acetaldéhid parece - actuar iniciando la formación de una llama fría en - aquellas mezclas de metilal-oxígeno que están ya de - antemano en condiciones próximas a las de formación de dicha llama. Una interpretación sencilla sería suponer que los peróxidos formados en la llama fría de acetaldéhid actúan completando la concentración crítica de peróxidos necesaria para que se desarrolle la llama fría en mezclas de metilal-oxígeno situadas no muy lejos de alcanzar esa concentración crítica por - sí mismas.

Hidrógeno. - Se ensayó la influencia de hidrógeno en las siguientes condiciones: relación metilal-oxígeno = 1, presión total 250 mm, temperatura 224°, observándose un efecto inhibitor muy pequeño en la reacción lenta.

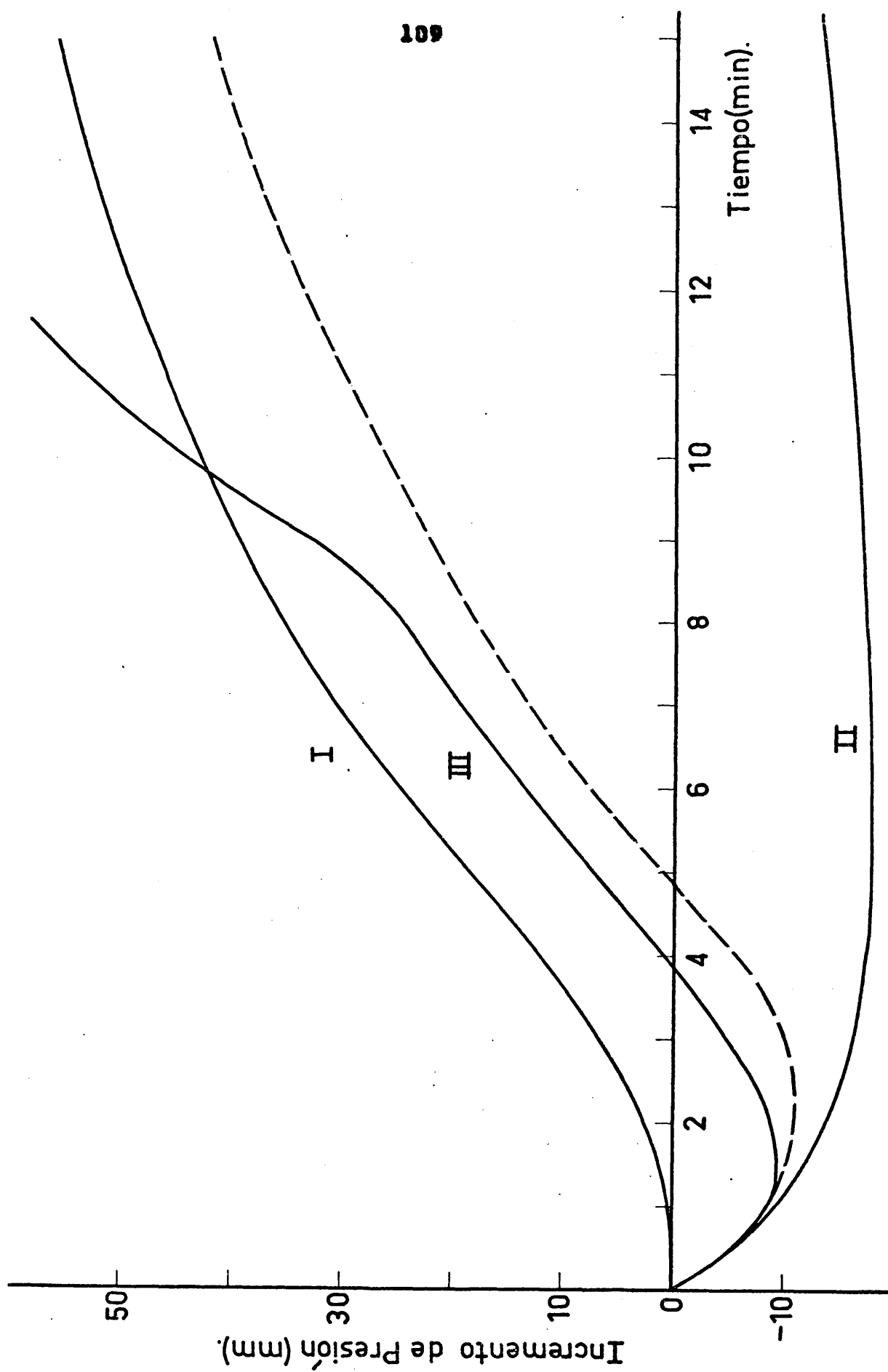


Fig.23. Oxidación de metilal en presencia de acetaldéhid a 218°. Curvas: I y III, Metilal 125 mm, Oxígeno 125 mm, I — 0; III — 30 mm de Acetaldehído. Curva II, Oxígeno 125, CH₃CHO 30 mm

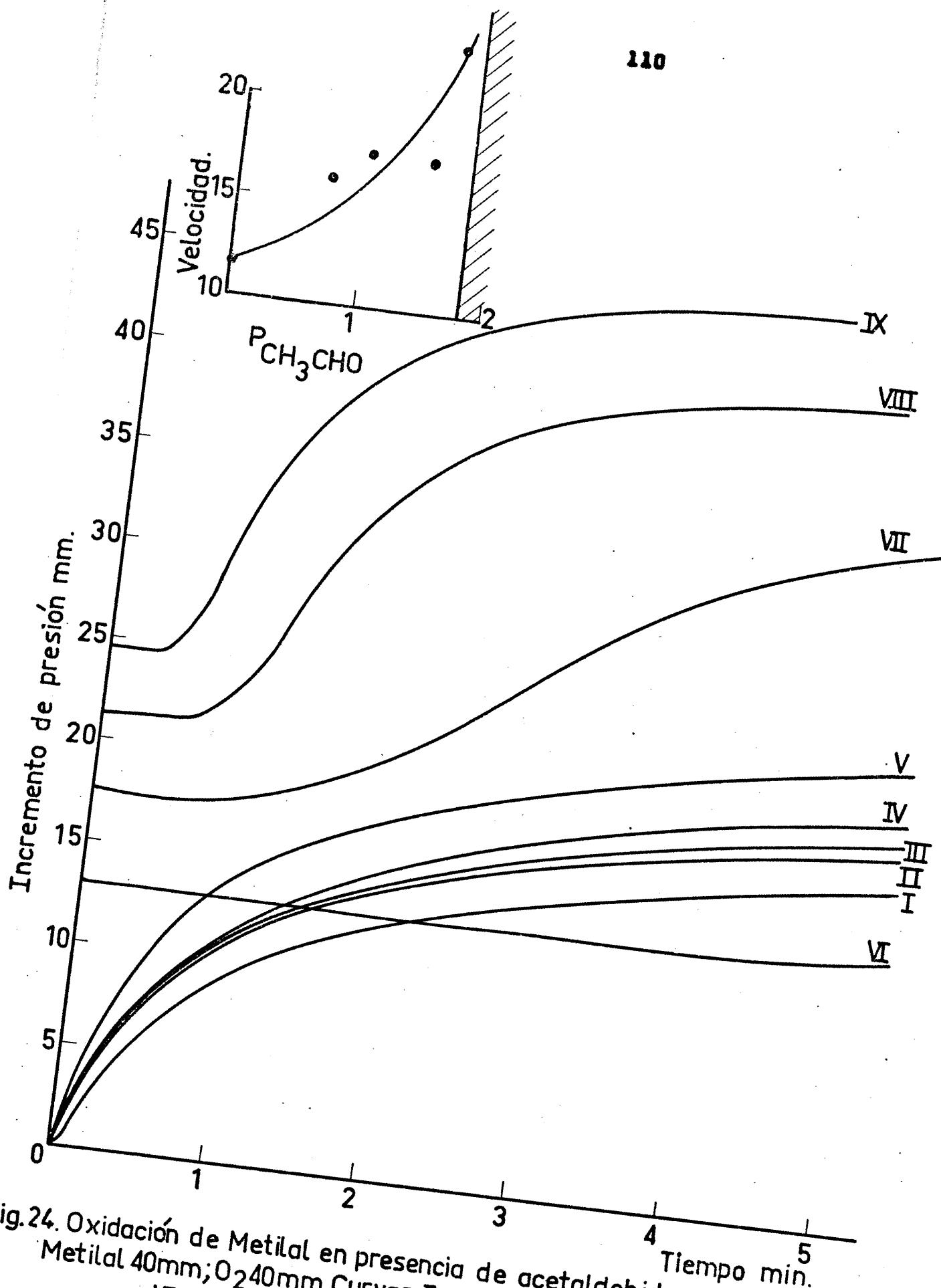


Fig.24. Oxidación de Metilal en presencia de acetaldehído a 268°
 Metilal 40mm; O₂ 40mm. Curvas I-0; II-0,7; III-1; IV-1,5; V-1,8;
 VI-2; VII-14,3; VIII-30; IX-50 mm de CH₃CHO

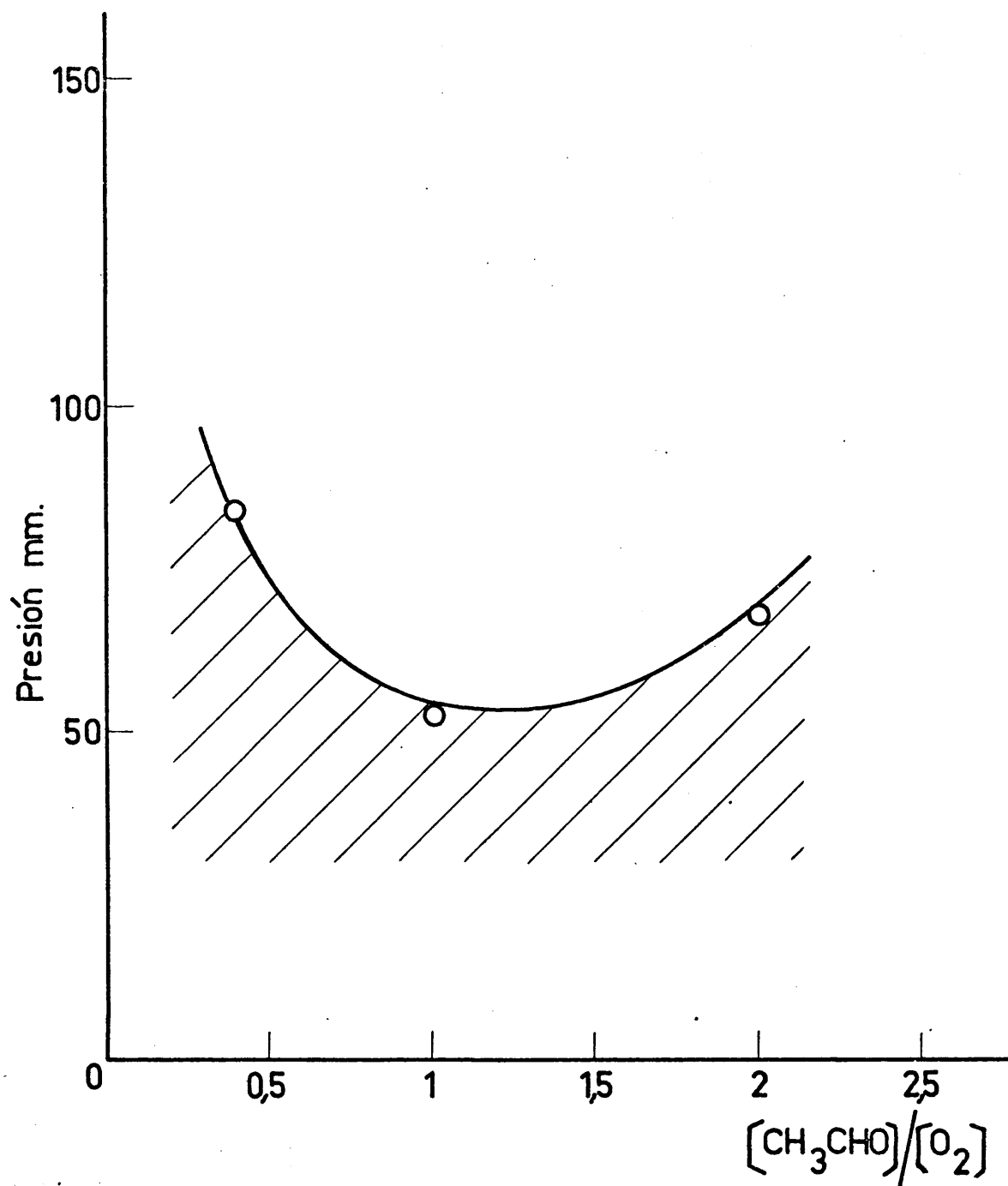


Fig.25.Limites de explosión de acetaldehído a 268°

Etileno.— Añadiendo cantidades del 2% de etileno a una mezcla de metilal-oxígeno en las mismas condiciones que la anterior, se observa ya un efecto inhibidor. En la fig. 26 se han representado las curvas de incremento de presión-tiempo correspondientes a adiciones de etileno de 4,5 mm a 30 mm. La velocidad de la reacción disminuye y el periodo de inducción aumenta a medida que crece la presión de etileno.

Aromáticos.— El efecto de algunos aditivos aromáticos (o-xileno, anilina y etil benceno) se ha probado en la oxidación de mezclas equimoleculares de metilal-oxígeno a 374° y 402°. A esta última temperatura, el efecto de pequeñas adiciones (pocos mm de presión) de dichos aditivos tiene escasa importancia.

3.3.2. Tamaño del reactor

Se ha estudiado en este Departamento la influencia que tiene el tamaño del recipiente de reacción sobre la velocidad de oxidación. Los resultados obtenidos, aún pendientes de publicación, parecen demostrar que, a mayor tamaño, se observe una mayor velocidad de oxidación, reflejado en el hecho de que los límites de explosión se desplazan a presiones inferiores.

Estos resultados están de acuerdo con los hallados por Norrish (65) en oxidación de hidrocarburos, y pare-

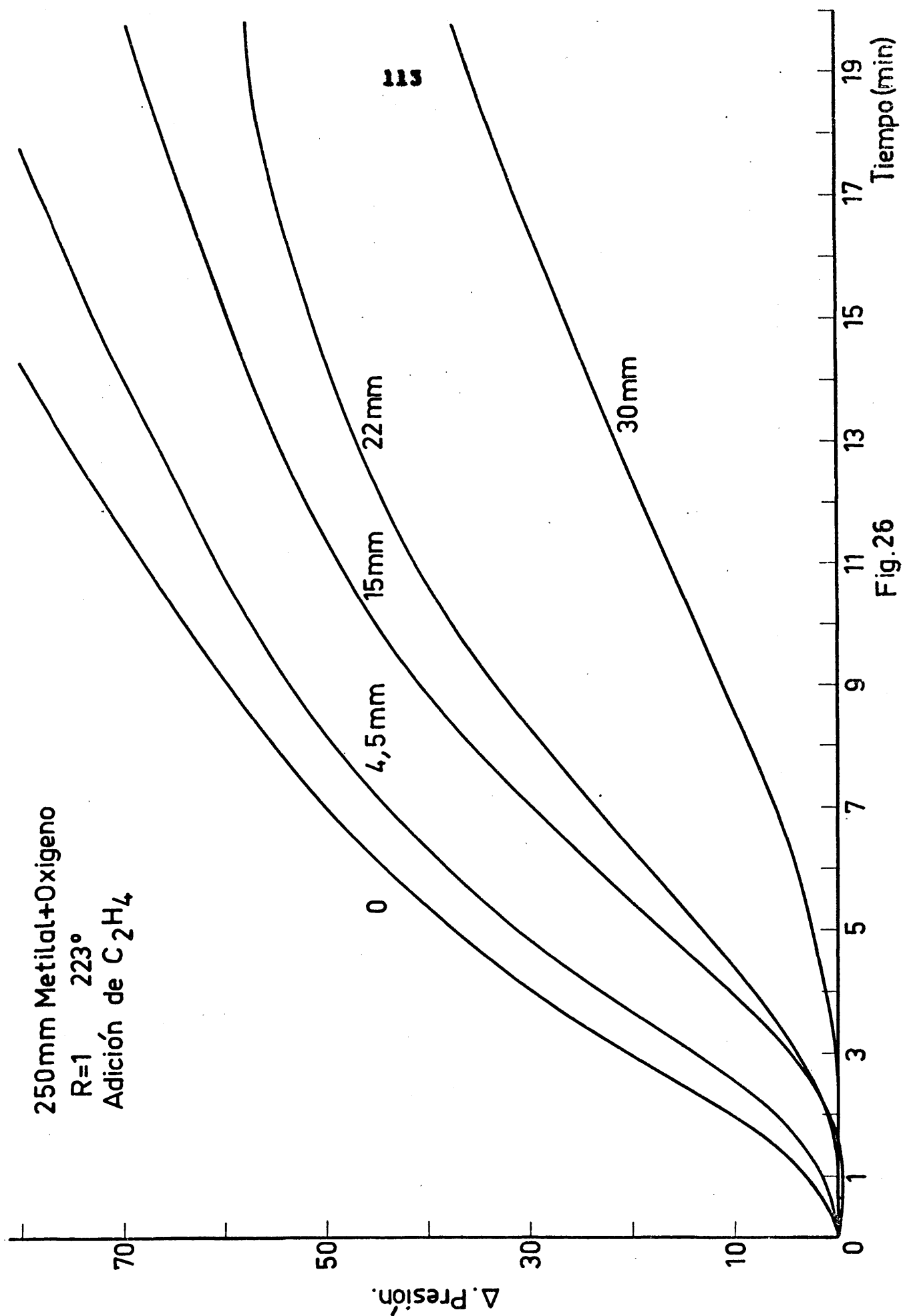


Fig.26

con poner de manifiesto la importancia del recipiente de reacción en la oxidación.

Con el fin de confirmar la influencia del diámetro del reactor en todo el intervalo de trabajo, se ha determinado la morfología de la reacción en un recipiente de 97 mm de diámetro. En la fig. 27 se han representado los límites de explosión y de llamas frías y en la fig. 28, los resultados hallados en función de la concentración relativa metilal/oxígeno. Comparando los resultados de las figs. 27 y 28, se confirma que los límites de explosión aparecen a presiones más bajas al aumentar el diámetro del reactor, al mismo tiempo que se observa en el reactor de 97 mm de diámetro, una zona de dos llamas frías no observable en el de 70 mm, es decir, la reacción muestra claramente una mayor actividad al aumentar el diámetro del recipiente en el que tiene lugar.

El fenómeno pudiera deberse a que el reactor de mayor tamaño tiene más alejadas las paredes, por tanto, es más difícil que éstas adsorban radicales libres que producirían, según se discutirá después, la terminación heterogénea de las cadenas. El utilizar un reactor de menor tamaño tiene un efecto contrario, ya que al estar las paredes más próximas, la probabilidad de que éstas quimisorban los radicales es mayor que en el caso anterior.

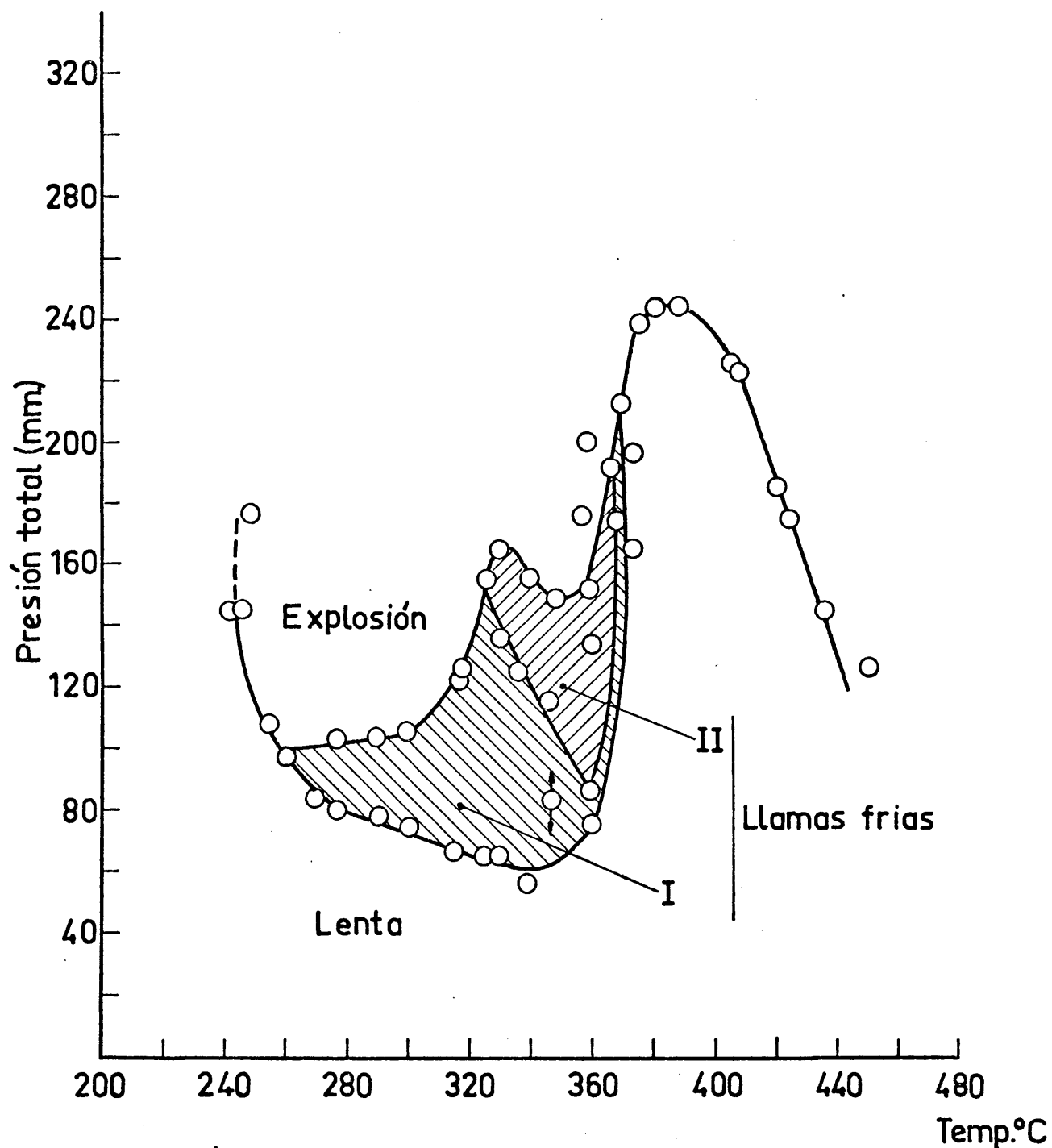


Fig.27. Oxidación de Metilal. Límites de explosión y llamas frias
 R=1 Recipiente 97mm ϕ

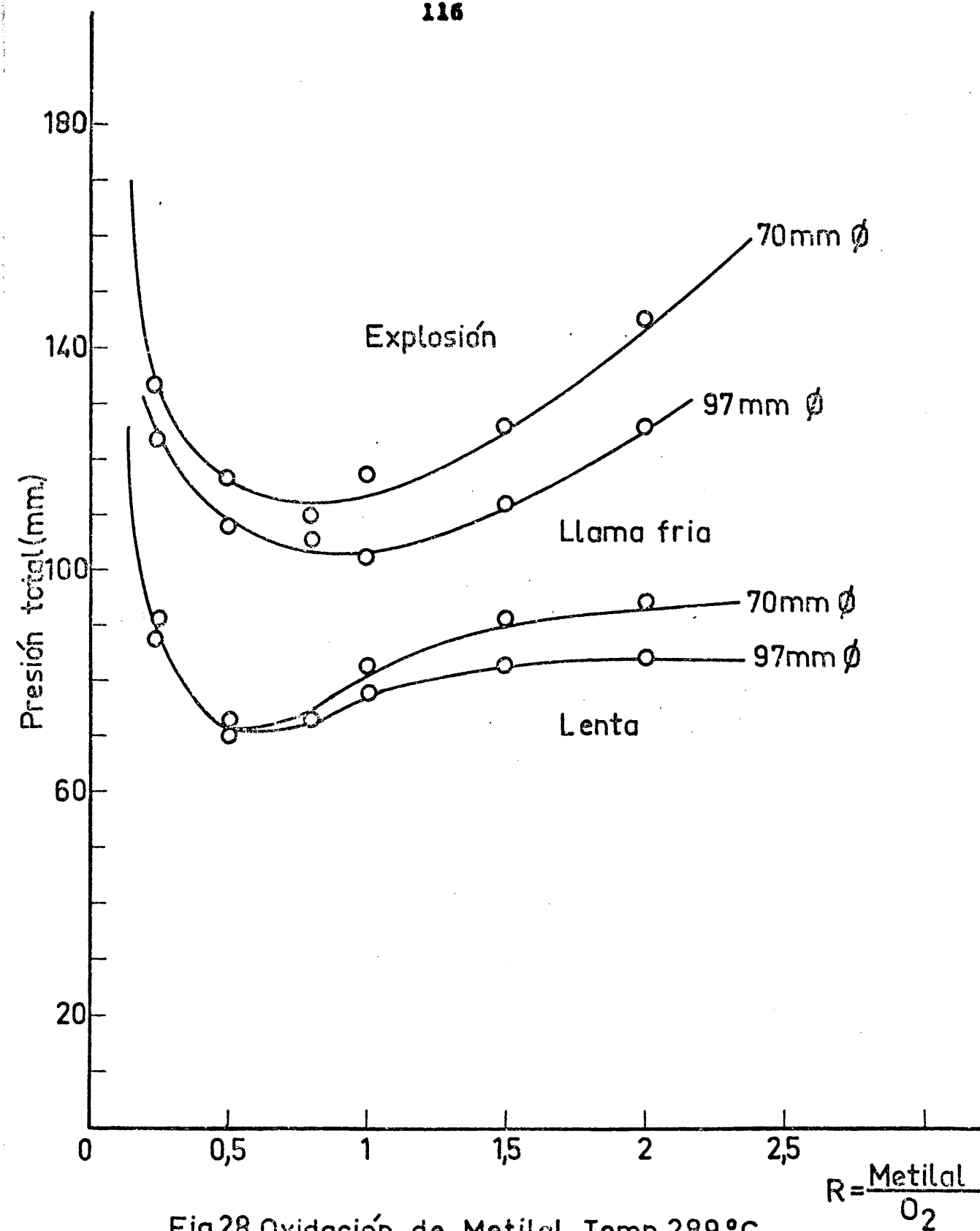


Fig.28.Oxidación de Metilal. Temp.289°C

3.3.3. Naturaleza del reactor

Se han determinado (fig. 29) los límites de explosión y llamas frías de mezclas equimoleculares de metilal-oxígeno en un reactor recubierto de KCl, en un amplio intervalo de temperatura (240 - 390°) comparando los resultados así hallados (puntos negros) con los que se obtuvieron anteriormente, empleando un reactor de igual forma y tamaño, sin recubrimiento superficial (puntos blancos) puede notarse que el KCl desplaza los límites de llamas frías y explosión hacia valores mayores de la presión, cuando se trata de temperaturas por debajo de 300° aproximadamente, pero que, por encima de esta temperatura, se produce el desplazamiento contrario de dichos límites, es decir, hacia presiones menores.

El efecto inhibitor del recubrimiento de KCl a bajas temperaturas, se ha comprobado también en la reacción lenta a 218°, ya que se produce un incremento de presión mucho menor que sin recubrimiento. Los análisis de peróxidos realizados por espectrofotometría con sulfato de Ti (IV), recogidos en la Tabla 10 indican una reducción prácticamente total en la concentración de los mismos.

El efecto más característico del recubrimiento de KCl es hacer desaparecer el máximo de explosión situado entre 320 y 350°, que se observa en el recipiente desnudo.

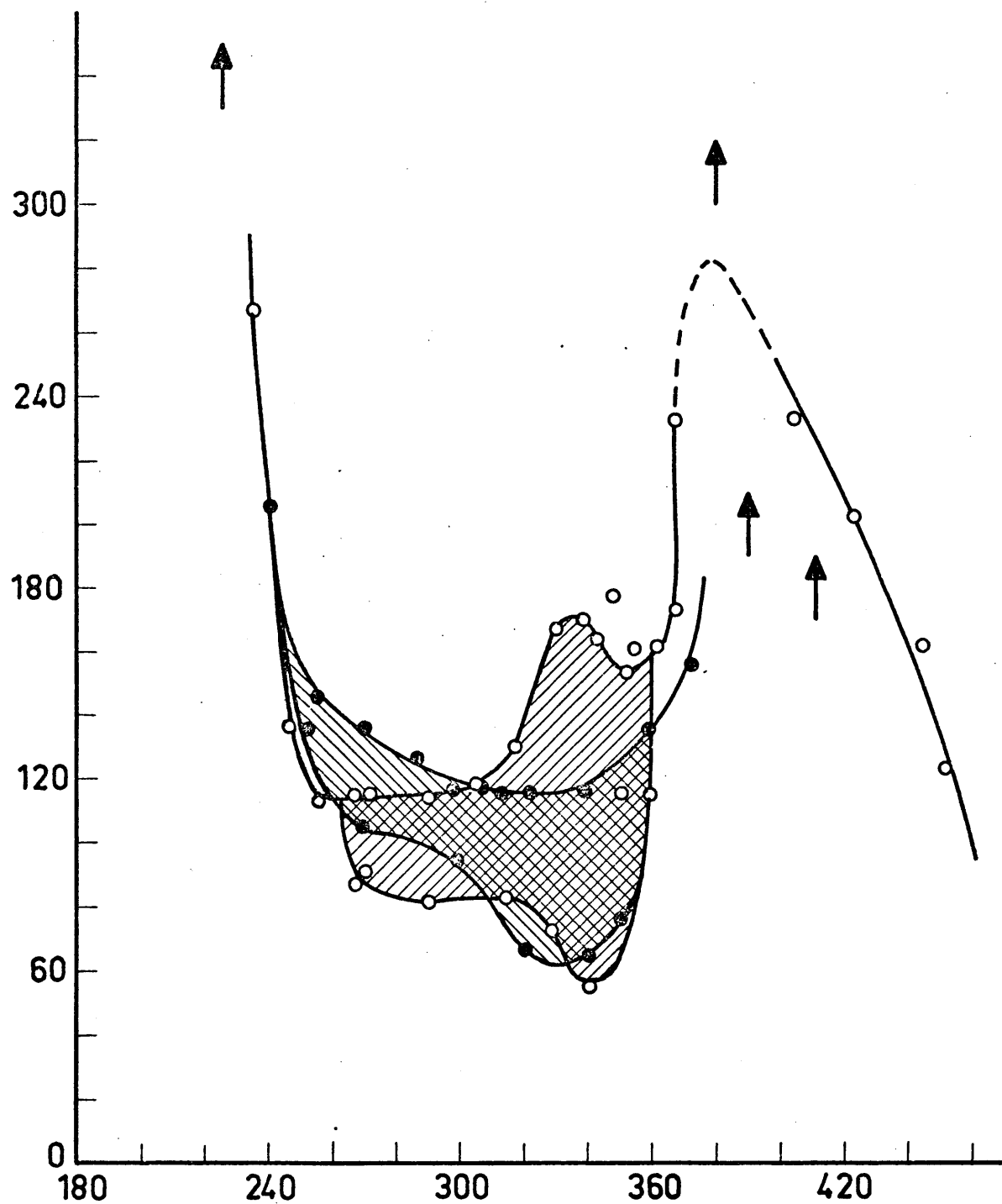


fig.29. Límites de explosión y llamas frías en la oxidación de metilal ($R=1$). Puntos blancos en reactor de Pyrex, puntos negros en reactor de Cl K.

TABLA 10

Análisis de peróxidos en la oxidación de mezclas
equimoleculares de metilal - oxígeno a 218°C

	Reactor Pyrex	Reactor KCl
Presión inicial (mm)	250	250
Tiempo (minutos)	6	6
Peróxidos (micromol)	51	0,12
Presión inicial (mm)	250	250
Tiempo (minutos)	1,25	1,25
Peróxidos (micromol)	15	0,09

IV. OXIDACION DE METILAL-2-¹⁴C

4.1. MONTAJE EXPERIMENTAL

Los experimentos se realizaron en un aparato de vacío de sistema estático, llevándose los productos de oxidación a un cromatógrafo de gases conectado a un contador proporcional para la medida de la radiactividad. Esta técnica de medida de radiactividad en flujo gaseoso fué montada para la realización de este trabajo en colaboración con el Departamento de Radioquímica de este Instituto.

4.1.1. Aparato de vacío

El aparato utilizado es análogo al descrito en el apartado 2.1.1. (fig. 1) con las siguientes modificaciones:

En la zona de almacenamiento de reactivos se adaptaron tres tubos consecutivos. El primero se llenó de sodio hilado para el secado periódico del metilal-2-¹⁴C. El segundo actúa como tubo de almacenamiento permanente, y se mantuvo a la temperatura del CO₂ sólido. El tercero, conectado directamente al globo mezclador PC se empleó para almacenar pequeñas cantidades de reactivo suficiente para una serie de experimentos.

Se estableció además una conexión entre el globo precalentador PC y un borboteador que comunica, a

su vez, con la línea de vacío. Este borboteador, permanentemente enfriado a la temperatura del CO_2 sólido, permite recuperar el metilal-2- ^{14}C que sobre - en el mezclador después de cada experimento, separándolo del oxígeno.

Para evitar posibles contaminaciónes en la línea general de vacío, tanto la salida de la bomba rotatoria como la toma de aire necesaria para detener ésta al final de la jornada de trabajo, se han llevado al exterior de laboratorio.

4.1.2. Sistema de medida y conteo

La energía máxima de los rayos β emitidos por el C-14 es de 0,15 Mev, y los problemas de medida se simplifican si las muestras se pasan al estado gaseoso (66). Para actividades bajas es preferible por su mayor sensibilidad, usar un contador proporcional, - ya que tiene más sensibilidad que la cámara de ionización.

Un método muy conveniente de montaje consiste - en conectar el contador proporcional a la salida de - un cromatógrafo de gases. Entre las ventajas de este sistema, están la rapidez y eficacia de separación de los componentes de la mezcla, la precisión de las medidas cromatográficas, la poca cantidad de muestra necesaria y el hecho de que los componentes salen en fa

se gaseosa. Un inconveniente relativo es que la muestra aparece diluída con el gas portador, y esto afecta a la composición del gas en el contador. Dado que la medida de la radiactividad se basa en la captación de los iones producidos por interacción con la materia, la composición del gas que llena el contador puede afectar a la medida. Lo mismo ocurre con el volaje a que se trabaja.

Las medidas en el contador podrían hacerse directamente con la muestra resuelta, tal como sale del cromatógrafo, pero se evitan problemas de condensación, ataque químico, calibrados adicionales, etc., si las muestras se queman totalmente y se introducen en forma de CO_2 en el contador, aún a costa de estropear algo las separaciones conseguidas en la columna cromatográfica.

La fig. 30 muestra un esquema del montaje realizado. Consta, a grandes rasgos, de tres partes: 1) cromatógrafo de gases, 2) horno de combustión y 3) contador proporcional. Cada una de estas unidades va provista, a su vez, de los elementos necesarios para mejorar su funcionamiento.

4.1.2.1. Cromatógrafo de gases

Se utilizó un cromatógrafo Perkin-Elmer 116 E, ya descrito en el apartado 2.3.1.1., el cual tiene una llave para la introducción de mezclas gaseosas conecta

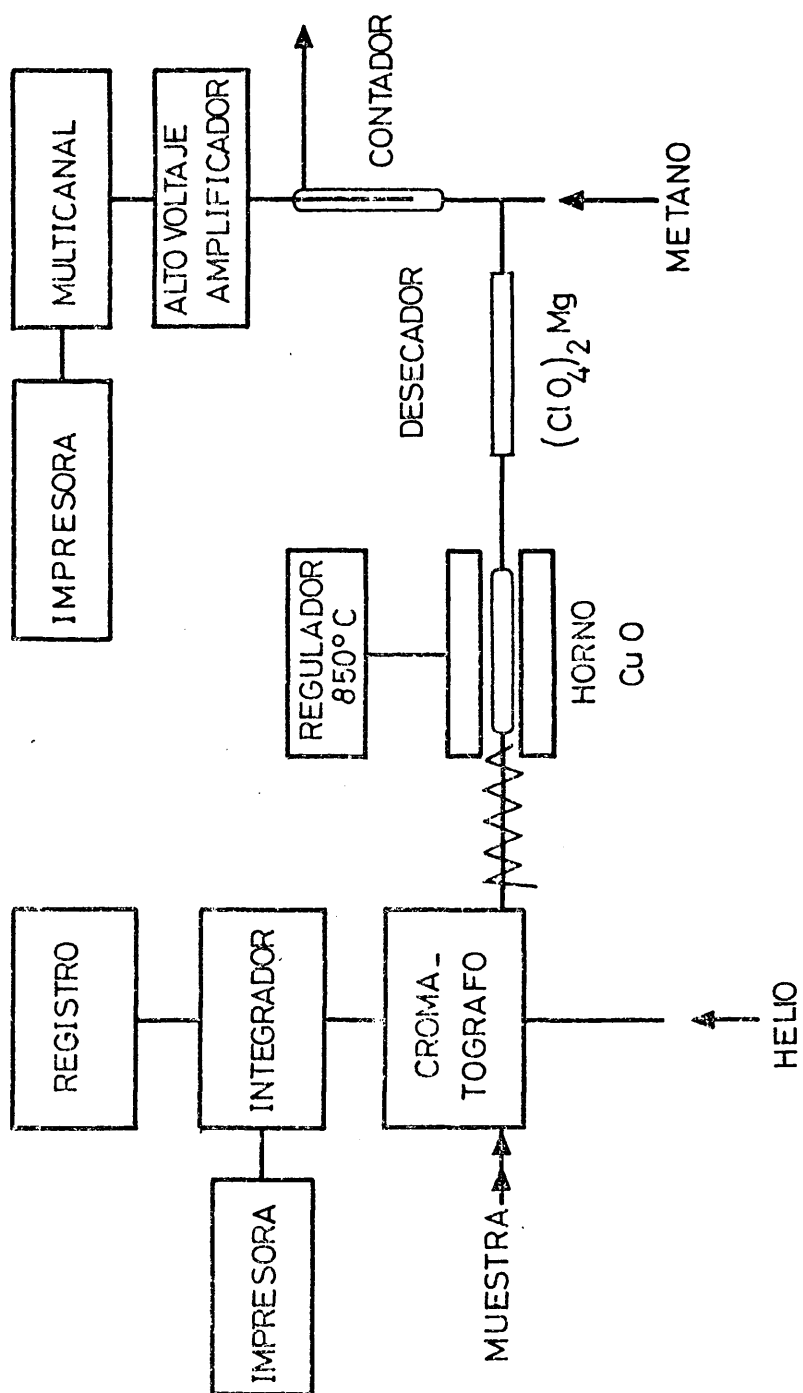


FIGURA 30

ble al tomamuestras de gases que se utilizó para los análisis. Tanto éste, que va dotado de enrollamiento calefactor, como la llave y tubos de conexión pueden calentarse eléctricamente con independencia del cromatógrafo.

El cromatógrafo va conectado a un integrador Perkin-Elmer D-26, el cual, a su vez, tiene salidas a un registrador potenciométrico Siemens de 2,5 mV y a una impresora Kienzle D 21. El conjunto realiza simultáneamente las operaciones de: separar los componentes de la mezcla, medir el área de cada pico del cromatograma, e imprimir el resultado de esta medida, así como el tiempo de retención de cada sustancia, dejando constancia de las operaciones realizadas en el cromatograma correspondiente.

4.1.2.2. Tubo de combustión

Los gases que salen del cromatógrafo se llevaron a través de un tubo de acero de 2,7 mm de diámetro calentado a 1000 hasta un tubo de cuarzo (7 mm de diámetro, 170 mm de longitud) relleno de hilos CuO Merck especial para este uso, calentado a 860°. El tubo, en cuyo interior se realizó la combustión de los gases separados en el cromatógrafo a CO₂, va provisto de dos tubuladuras laterales de 2 mm de diámetro. Va conectado al resto de la instalación mediante tubo de goma silicone de 3 mm de diámetro, con el fin de dar flexibilidad al conjunto.

La temperatura del tubo de CuO se consigue mediante un horno cerámico de 500W. 125 v. Un regulador electrónico mantiene la temperatura constante a 850° , por medio de un elemento sensible de platino, el cual consiste en un hilo de platino de 0,05 mm de diámetro (52 ohm/m) con una resistencia total de 80 ohmios, - enrollado alrededor del núcleo del horno, paralelo al hilo calefactor del mismo. De este modo se asegura - una respuesta rápida en la regulación de la temperatura. Para aumentar la resistencia mecánica del hilo de platino, se enrolló previamente sobre un fino cordón de amianto. El aislamiento del horno se terminó con - vermiculita.

La temperatura se ha medido mediante un par de - Chromel-Alumel acoplado a un milivoltímetro Schneider VT 200.

Con el uso, el óxido de cobre se reduce paulatinamente a cobre, por lo que fué preciso regenerarlo. Esta operación se realizó haciendo pasar oxígeno a su través, a la misma temperatura de 850° .

A la salida del tubo de CuO , los gases pasan por un tubo desecador de 4mm de diámetro interno y unos - 30 cm de longitud, relleno de $(\text{ClO}_4)_2 \text{ Mg}$, que se ha renovado con frecuencia durante la realización del trabajo. Estos gases, ya secos (es decir, la mezcla de helio portador y CO_2 formado en la combustión) se mezclan con metano antes de pasar al contador proporcional, en el que se mide la radiactividad.

4.1.2.3. Contador proporcional

El contador utilizado, de la firma Berthold, consiste en un tubo cilíndrico de 10 cc de capacidad, - con el electrodo colector conectado a la unidad de alto voltaje y el preamplificador.

El equipo electrónico de medida de radiactividad, cuyo esquema puede verse en la fig. 31, es completa con las siguientes unidades de la firma Nuclear Chicago:

Unidad de alto voltaje, modelo 27452, con un máximo de 4 mA,

Preamplificador, modelo 27001,

Anelizador de ventana, modelo 27354,

Relojería, modelo 27108 y escala, modelo 27109.

Las señales se llevan a un aparato multicanal de la firma Intertechnique, modelo SA 41, que posea 400 canales con capacidad de 10^6 cuentes por canal, ciclo de memoria de 5 microsegundos, osciloscopio incorporado para la visualización de resultados en pantalla de 8 x 10 cm, y programación automática. Este aparato va conectado a una impresora modelo Addo 13-0341.

El conjunto de estas unidades permite realizar la medida de la radiactividad de cada una de las sustencias separadas en el cromatógrafo, almacenando los resultados en la memoria, al mismo tiempo que los presenta en la pantalla del osciloscopio. Por otra parte,

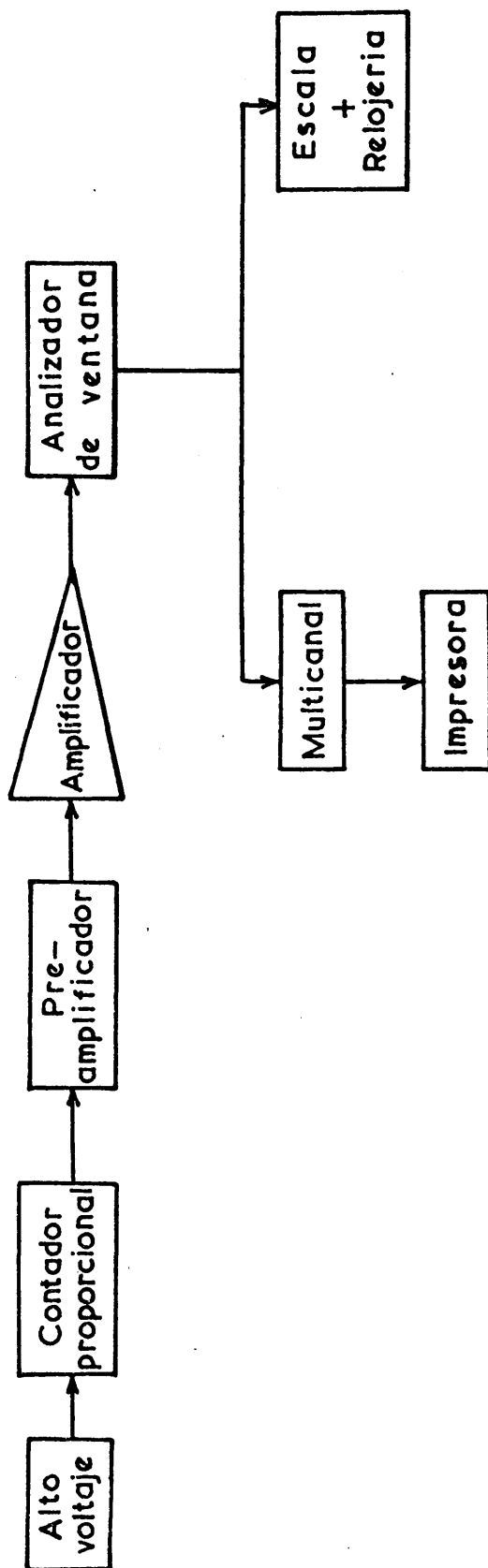


FIGURA 31

pueden imprimirse sin necesidad de borrarlos de la me moria. La mínima actividad detectable es inferior a 0,2 mCi.

El montaje completo proporciona la posibilidad de obtener actividades específicas de sustancias de - forma totalmente automática, con muestras del orden - de 10^{-4} g, sin más manipulaciones que su inyección en el cromatógrafo.

4.2. METODO OPERATIVO

4.2.1. Síntesis de metilal-2- 14 C

Hay dos factores que determinan que la síntesis de metilal-2- 14 C haya sido llevada a cabo partiendo - de cantidades muy pequeñas de producto radiactivo. De un lado, el precio relativamente alto de los mismos; de otro, que es deseable obtener el producto de sínte sis con la mayor actividad específica posible, a fin de aumentar la posibilidad de detección de las activi oades específicas de los productos formados en la - reacción de oxidación. Por lo tanto, se buscó en la bibliografía un procedimiento que transcurriese con rendimiento elevado y se adoptó un mínimo de manipula ciones para que el rendimiento global no disminuyera. Mediante síntesis repetidas, empleando reactivos no marcados, se fijaron unas condiciones óptimas de síntesis, la cual se describe en el apartado 2.2.2.

4.2.2 Calibrado del tubo de combustión

Se realizaron experimentos para comprobar la eficacia de la combustión a CO_2 verificada en el horno a la salida del cromatógrafo, consistentes en inyectar - varias veces producto radiactivo en el cromatógrafo, recogiendo los gases a la salida del tubo de combustión en un tomamuestras enfriado con N_2 líquido. Pudo verse al inyectar éste, en todos los casos, ausencia total de pico cromatográfico. Análogos resultados se obtuvieron con metanol radiactivo, por lo que se puso en evidencia que la combustión era perfecta en las condiciones experimentales de trabajo.

Asimismo se realizaron experimentos análogos a - los descritos para probar la eficacia del sistema de secado utilizado para eliminar el agua de los gases - que salen del cromatógrafo, antes de que pasen por el contador.

4.2.3. Análisis radioquímico. Calibrados

La respuesta del contador proporcional depende - entre otros factores, del voltaje de trabajo, de la - composición del gas que circula por su interior y del tiempo de residencia de la muestra radiactiva en su - interior, que depende de la velocidad de paso de gas. Algunos de estos factores pueden afectar a la separación cromatográfica de las sustancias a medir, por lo que es preciso hacer un calibrado previo de cada uno

de estos factores para elegir las condiciones finales de trabajo.

4.2.3.1. Influencia del tiempo de resi dencia

La influencia que tiene el tiempo de residencia de la muestra en el contador se ha estudiado mediante experimentos realizados en las siguientes condiciones: columna cromatográfica de Carbowax 1540 al 17% sobre - Chromosorb W-80-100, lavado con ácido clorhídrico; longitud, 4,4 mm; diámetro interior, 4 mm; temperatura, 75°; gas portador, helio a gasto variable; metano, 50% con respecto al helio. Muestra radiactiva: 1 microlitro de etanol de 1 mCi/ μ l. Voltaje del contador: 2000 V. Los resultados obtenidos se han representado en la fig. 33.

4.2.3.2. Influencia del voltaje del con tador

Un experimento preliminar sirvió para determinar que la respuesta del tubo del contador presenta un máximo en el intervalo 1800-1900 voltios. Las condiciones experimentales para estudiar la influencia del con
tador fueron las siguientes: gas portador, 45 ml/min de helio y 22,5 ml/min de metano; fuente radiactiva, Ir-192, colocada exteriormente al tubo contador; tiempo de medida, cuentas acumuladas en 500 seg. Los resul

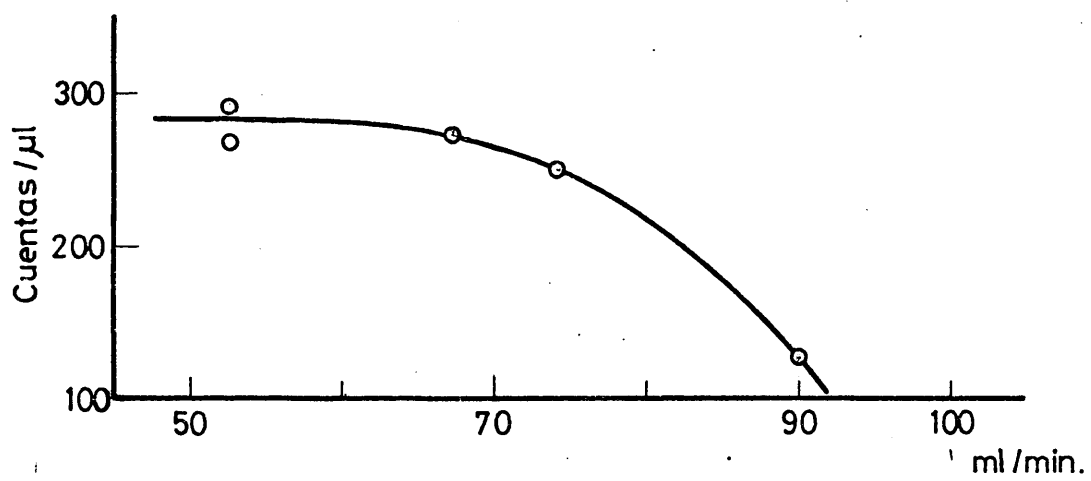


FIGURA 32

tados obtenidos de respuesta del contador frente a - variaciones de 10 voltios en el voltaje del contador, se encuentran representados en la fig. 34.

4.2.3.3. Influencia de la composición del gas portador en el contador

Las condiciones en las que se han realizado los experimentos son las siguientes:

Voltaje del contador, 1875 V; Fuente radiactiva Ir-192, colocada exteriormente; medida de cuentes, - acumuladas durante 500 seg. Primera serie de experimentos: helio, 45 ml/min y metano a gasto variable - (fig. 35 a). Segunda serie de experimentos: metano, 22,5 ml/min y helio a gasto variable (fig. 35 b).

Como consecuencia del estudio realizado se dedujo que las condiciones óptimas de trabajo eran las siguientes:

Voltaje del contador: 1875 voltios

Composición del gas en el contador: 45 ml/min de helio y 22,5 ml/min de metano

4.2.4. Análisis cromatográfico

4.2.4.1. Condiciones de análisis

Los calibrados radioquímicos descritos en el apartado 3.2.3., condicionaron el gasto de gas portador - en el cromatógrafo a 45 ml/min. Este gasto corresponde a una velocidad lineal del gas en la columna de 2,5 a

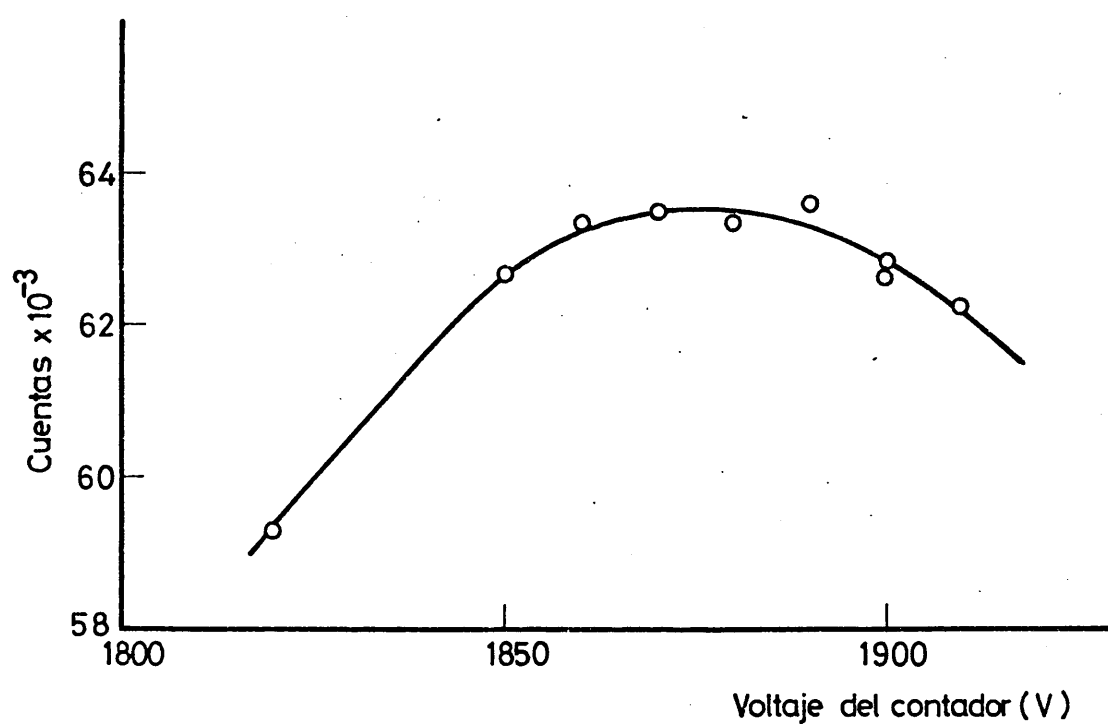


FIGURA 33

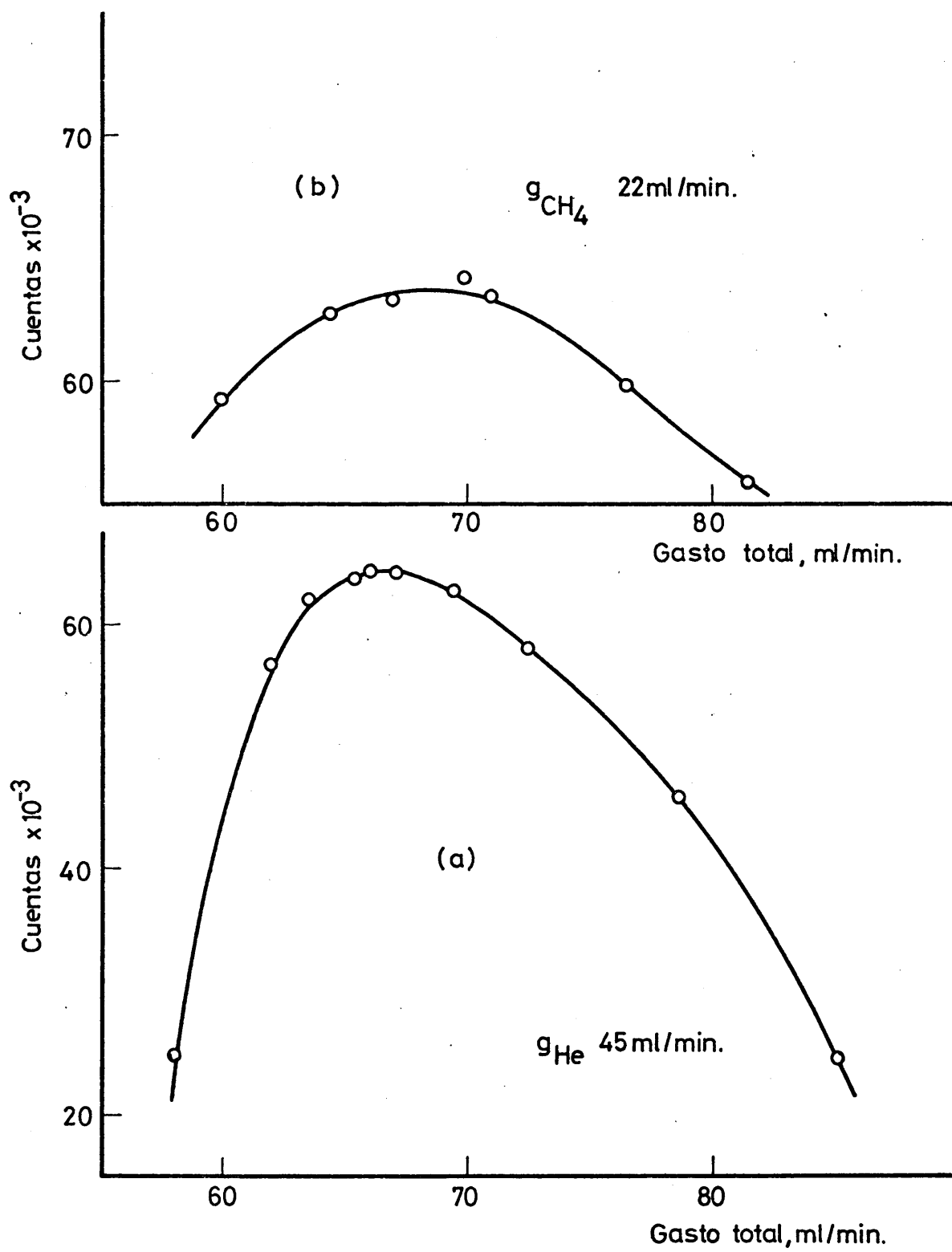


FIGURA 34

3 cm/seg según la temperatura y la caída de presión en la misma. La eficacia de una columna de 4 mm de diámetro, tal como la usada en este trabajo, podría mejorarse a velocidades algo mayores, sobre todo a temperaturas más altas, pero incluso en las condiciones arriba indicadas, la eficacia es aceptable. Las restantes condiciones de análisis se encuentran reunidas en la Tabla 11.

4.2.4.2. Calibrados cromatográficos

Los calibrados cromatográficos de las sustancias gaseosas (CO , CO_2 , CH_4) se realizaron inyectando volúmenes conocidos de muestras puras, utilizando el mismo tomamuestras que había de emplearse en los experimentos posteriores de medidas.

El metilal se calibró por inyección directa de volúmenes conocidos de líquido, usando una microjeringa de precisión de la firma "Precision Sampling Co.", modelo "Pressure-lok", tipo CGA de 0 a 10 - microlitros, provisto de émbolo con punta de teflón. Se inyectaron además dos o tres tomamuestras calentando para comprobar. El calibrado de formaldehído se hizo por inyección de volúmenes conocidos de una solución acuosa valorada. Los éteres y el metanol se calibraron por el procedimiento de inyectar cantidades variables de mezclas preparadas por pesada,

TABLA 11

Columna	Longitud (m)	Temperatura (°C)	Sustancias analizadas
Carbón activo	3	51	CO
Porapak Q	2	51	CO ₂
20% Ucon-oil LB-550-X sobre Chromosorb W 60 - 80 mallas	9	62	HCOOCH ₃ CH ₃ OCH ₂ OCH ₃ CH ₃ OH
30% Sebacato de di-2 etilhexilo + 70% Carbo wax 1540 sobre Chromo- sorb W 60 - 80 mallas	8	75	CH ₃ OCOCH ₃
7,5% Ethofat 60/25 + 5% ácido m-ftálico sobre Teflón -6 40-60 mallas	14	100	CH ₂ O

utilizando metilal como patrón.

Las áreas de los picos cromatográficos se determineron por medio del integrador electrónico, excepto en el caso de formaldehído, cuyo área se determinó por medio de un planímetro, ya que se trataba de un pico ancho y muy pequeño.

Los resultados de los calibrados realizados se - encuentran en la Tabla 12.

4.3. RESULTADOS OBTENIDOS

4.3.1. Hidrólisis de Metilal

La oxidación de compuestos orgánicos marcados con ^{14}C en determinados átomos de la molécula tiene la ventaja de que permite averiguar el destino que tienen - esos átomos en los productos formados y puede dar in- formación sobre algunos aspectos del mecanismo.

El metilal (dimetoximetano) tiene dos clases de - átomos de carbono en su molécula: los terminales, que son primarios y el central, que es secundario, el cual está unido a dos átomos de oxígeno, mientras que los - terminales lo están a un solo átomo de oxígeno. En el presente trabajo hemos marcado con ^{14}C el carbono cen- tral, como lo demuestra el resultado de su hidrólisis en medio ácido y los datos hallados en la bibliografía (67) (68).

Se llevaron a cabo varias determinaciones de la

TABLA 12

Sustancia	Sensibi- lidad	T °C	Area/ μ mol. (unidades de integrador $\times 10^{-4}$)
Metilal	1 : 4	62	2.174
Formiato de metilo	1 : 4	62	1.812
Metanol	1 : 4	62	1.342
Carbonato de metilo	1 : 4	75	2.000
Monóxido de carbono	1 : 4	51	1.429
Dióxido de carbono	1 : 4	51	1.626
Metano	1 : 4	51	1.460
Formaldehido	1 : 2	100	47,1
			unidades planimetro

actividad específica del formaldehído y del alcohol metílico procedentes de dicha hidrólisis, hallándose (Tabla 13) los valores medios de $99,06 \pm 0,6\%$ y 0% , respectivamente. Estos resultados indican que la hidrólisis transcurre prácticamente en su totalidad con arreglo a la siguiente ecuación:



es decir, el alcohol metílico procede de los grupos metoxilo no mercedos, y el formaldehído tiene toda la actividad del carbono central del metilal.

La hidrólisis se realizó llevando al cromatógrafo alícuotas de una mezcla de 0,5 cc de metilal-2- ^{14}C y un par de gotas de ácido sulfúrico al 10%. La inyección en el cromatógrafo se realizó a través de un tomamuestras caliente para evitar el contacto directo del ácido sulfúrico con el bloque de inyección.

4.3.2. Productos de oxidación

Los experimentos de oxidación se han realizado en las siguientes condiciones experimentales: presión total inicial 132 mm, temperatura del reactor 218° , mezclas formadas por 20% de metilal y 80% de oxígeno.

Los resultados obtenidos se encuentran reunidos en la Tabla 14.

TABLA 13HIDROLISIS METILAL-2¹⁴CActividad específica medida en cuentas de contador/ μ mol.

INYECCIONES	METILAL	FORMALDEHIDO	METANOL
1		1.237	
2		1.304	
3	1.182	1.178	0
4	1.174	1.150	0
5	1.224	1.215	0
6	1.204	1.143	0
7	1.222	1.120	0
8	1.200	1.037	0
9	1.109	1.025	0
10	1.130	1.213	0
11	1.143	1.198	0
MEDIA	1.176	1.165	0
% referido a metilal		99,06 \pm 0,06	0

TABLA 14Oxidación de metilal-2-¹⁴C

Presión inicial 136 mm, temperatura 218°, R = 0,25

(Porcentajes de actividad referidos a 100% de -
actividad específica de metilal-2-¹⁴C).

Productos	Actividad específica %
Monóxido de carbono	2,7 ± 0,04
Dióxido de carbono	91,9 ± 0,9
Formiato de metilo	66,2 ± 1,7
Metanol	0
Carbonato de metilo	98,5 ± 1,7
Metilal	100

V. DISCUSION

5.1. VIDA MEDIA DEL AGENTE DE RAMIFICACION

En la oxidación de metilal, las curvas de variación de incremento de presión con el tiempo correspondientes a una reacción lenta presentan tres zonas bien definidas. En la primera de ellas, el incremento de presión es lento; en la segunda, la reacción se acelera rápidamente, y el incremento de presión depende linealmente del tiempo; en la tercera zona, los incrementos van haciéndose menores, hasta que la reacción cesa en apariencia.

En general, el incremento de presión solamente es una medida del incremento de moles en el reactor. Si no se conoce el número de moles formados por mol de reaccionante consumido, es necesario, en principio, medir la desaparición de los reaccionantes por análisis, para poder estimar la velocidad de reacción. Esta medida se ha llevado a cabo en la presente investigación en el intervalo 190-223°C a una presión de 250 mm de una mezcla - equimolecular de metilal y oxígeno. La fig. 35 demuestra que los valores de incremento de presión en la primera - parte de la reacción miden, en este caso, la magnitud de la transformación que tiene lugar.

En la primera zona de las curvas sigmoides incremento de presión-tiempo, hasta que se alcance la veloci

dad máxima se cumple que el incremento depende logarítmicamente del tiempo. Este rasgo, que es común en la oxidación de hidrocarburos diversos, indica que la reacción transcurre mediante un mecanismo de cadena ramificada.

De acuerdo con el tratamiento teórico de Semenov, y admitiendo que la probabilidad de que la cadena se ramifique es mayor que la probabilidad de ruptura, se obtiene la siguiente expresión aproximada:

$$v \approx A \exp (\beta t) \quad (1)$$

siendo β el factor de ramificación, que es igual a la diferencia entre los coeficientes cinéticos de ramificación y terminación; t , el tiempo de reacción y A , una constante que depende de la velocidad de iniciación de la cadena y de los coeficientes cinéticos de propagación, ramificación y terminación de las cadenas.

Para deducir la expresión (1), se ha aceptado que en la reacción sólo interviene un radical, es decir, que:

$$\frac{dn_1}{dt} = f(n_1, n_2, \dots, n_j)$$

Aunque en realidad intervienen varios radicales, en la mayoría de las reacciones hay uno de ellos más lento que los demás, y éste es el único que ha de tenerse en cuenta. Para todos los demás radicales pueda admitirse que existe una concentración estacionaria, es decir, $\frac{dn_i}{dt} = 0$, por lo que es válida la aproximación que conduce a la ex

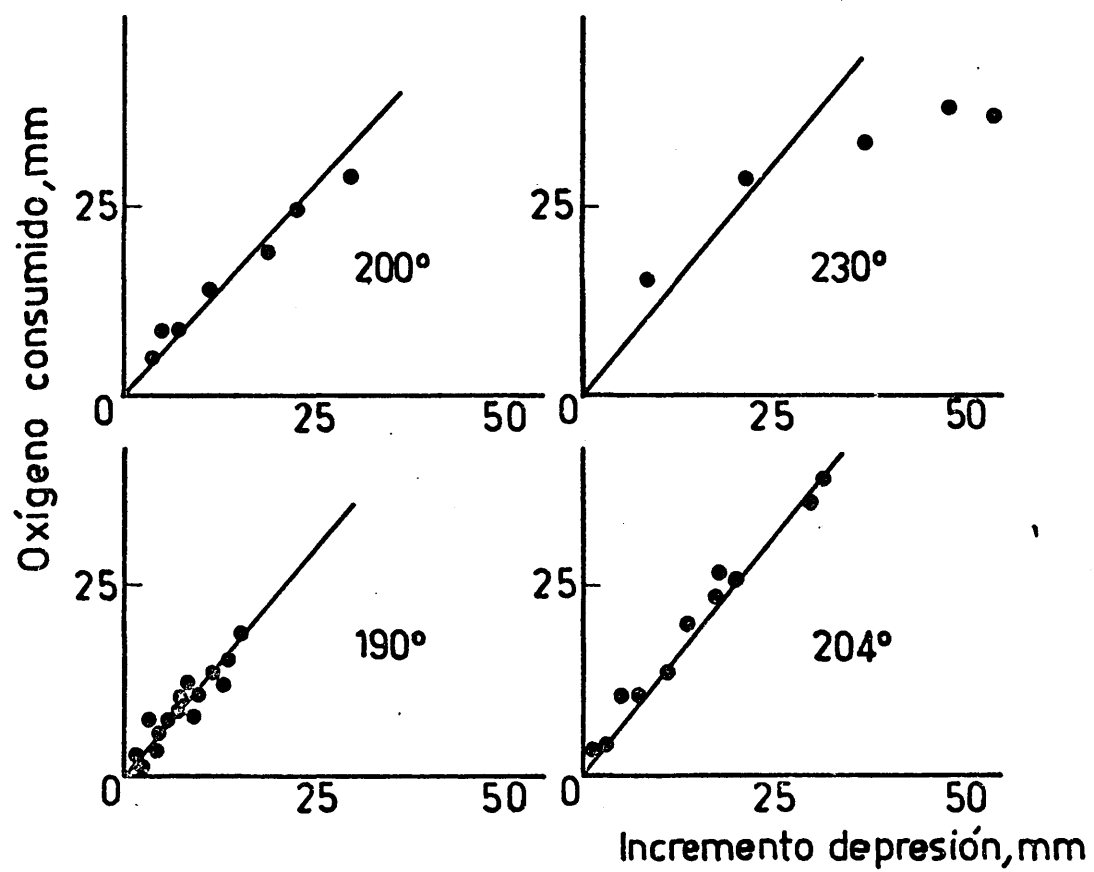


fig. 35.

presión (1).

Representando el logaritmo de la velocidad de reacción frente al tiempo, se obtendrá según (1) una recta, cuya pendiente mide directamente el valor de β . Los valores del logaritmo de la velocidad de incremento de presión (en mm Hg/min) obtenidos a 218° con mezclas de 50 mm de oxígeno y metilal (de 50 a 250 mm Hg) se han representado frente a los valores del tiempo. Hallando las pendientes de la parte lineal de las gráficas obtenidas, que corresponde a los 2 primeros minutos de reacción, se han determinado valores aproximados del factor de ramificación. El orden de magnitud de estos valores indica que, en el intervalo estudiado, la oxidación de metilal es una reacción en cadena con ramificación degenerada. El valor de β parece aumentar en función lineal de la concentración de metilal (fig. 36).

Knox (67) ha evaluado el factor de aceleración, β , en función de las velocidades de las reacciones elementales, en la ramificación degenerada de un hidrocarburo. Knox supone que solamente una fracción de las eslabones de cadena produce compuesto intermedio activo, y que solamente una fracción de este último reacciona para formar radicales libres que inicien nuevas cadenas. Supone además que en la terminación de las cadenas interviene el mismo radical que ataca normalmente a la -

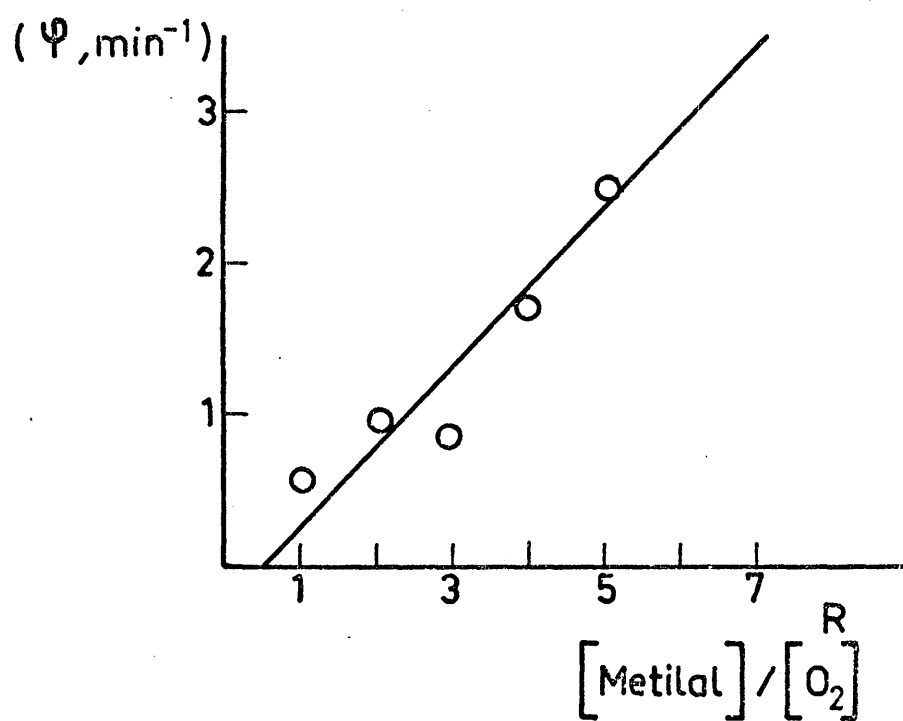


fig.36.Oxidación de metilal a 218°. Presión de O_2 , 50mm.

molécula de hidrocarburo. Apoyándose en estas hipótesis, deduce las siguientes expresiones, que pueden aplicarse también a la oxidación de metilal:

$$\theta = K_b \left[2 \alpha \frac{K_p [M]}{K_t} - 1 \right] - K_d$$

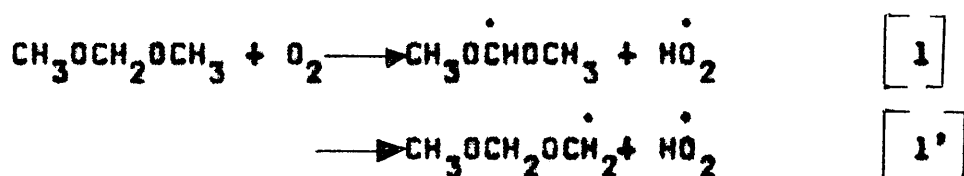
$$1/\theta = K_b + K_d$$

siendo K_p , K_t , K_b y K_d , las constantes de velocidad de propagación, terminación, ramificación y destrucción - sin ramificación del compuesto intermedio activo; α es la fracción de eslabones de cadena que producen compuesto intermedio; $[M]$ representa la presión de metilal que se oxida; y θ es la vida media del compuesto intermedio con respecto a todas las reacciones que lo destruyen.

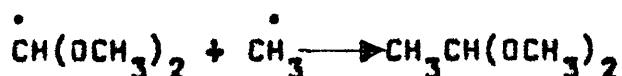
Hemos visto que en la oxidación de metilal a 218°, la representación de θ frente a la concentración de metilal (fig. 36) es una línea recta. De acuerdo con lo - que acabamos de exponer, la intersección de la línea - recta con la parte negativa del eje de ordenadas, da el valor de $K_b + K_d$, y el inverso de esta suma, da el valor de θ . Por este procedimiento, se ha hallado una vida media del agente de ramificación de oxidación de metilal de tres a cuatro minutos, aproximadamente.

5.2. ESLABONES FUNDAMENTALES EN LA CADENA DE OXIDACION

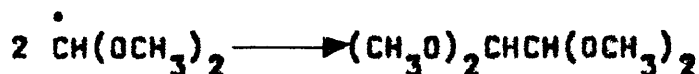
La cadena de oxidación de metilal se inicia probablemente (68) (69) por sustracción de un átomo de hidrógeno, con arreglo al siguiente esquema:



Que el radical $\text{CH}_3\text{O}\dot{\text{C}}\text{HOCH}_3$ se encuentre en el sistema reaccionante lo demuestra el hecho de que, entre los productos de oxidación, se han detectado dimetil acetil y tetrametil acetil del glioxal. El primero se forma - probablemente por combinación cruzada con radicales metilo:



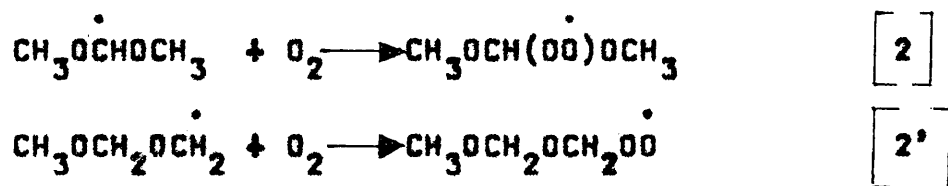
y el segundo por recombinación:



El metoxietoximetano, que se formaría por combinación cruzada del radical $\text{CH}_3\text{OCH}_2\dot{\text{O}}\text{CH}_2$ con $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, es inestable y no ha podido ser detectado. Tampoco se ha buscado entre los productos el dímero de este radical. Los dos

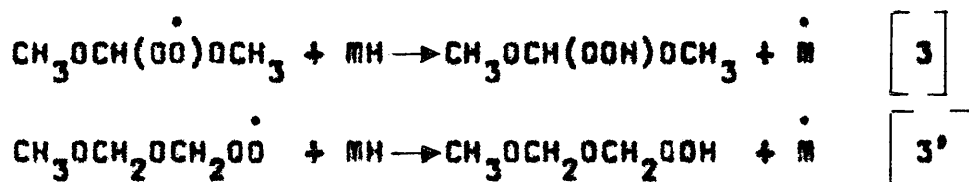
radicales formados según [2] y [1'], respectivamente, no requieren la misma cantidad de energía puesto que el grupo CH_2 está unido a dos átomos de oxígeno, mientras que los metilos terminales sólo están unidos a uno, lo cual hace que sea diferente la energía de los enlaces implicados. Desde el punto de vista energético, se ve favorecido el ataque en el grupo CH_2 , pero la probabilidad de choque es tres veces menor que en los extremos de la molécula de metilal. Por consiguiente, se debe esperar que ambas reacciones [1] y [1'], tengan velocidades del mismo orden de magnitud.

El siguiente eslabón de la cadena será la reacción de los radicales formados con moléculas de oxígeno. Este proceso se ve facilitado por no tener apenas energía de activación, y por la gran concentración de oxígeno que existe en el sistema:



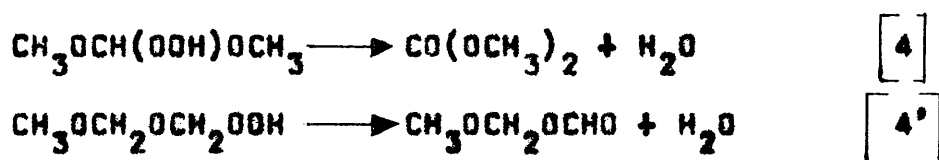
Se admite que este tipo de reacciones (70), en el caso de oxidación de hidrocarburos, tiene una constante de velocidad $K = 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ seg}^{-1}$. Además, se ha obtenido recientemente (71) evidencia experimental directa de la existencia de radicales peroxídicos derivados de hidrocarburos.

Los dos radicales formados en [2] y [2'] sustraen con facilidad un átomo de hidrógeno de las demás moléculas de la mezcla, especialmente del propio metilal, que es el compuesto más abundante durante la primera parte de la reacción:



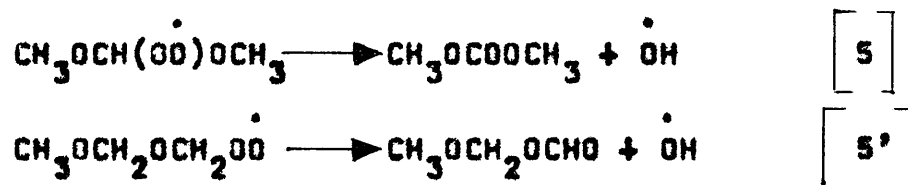
En los resultados experimentales descritos en el apartado 3.2.1., se ha visto que la mancha que aparece en cromatografía de capa fina a $R_f \approx 0,44$ debe atribuirse al hidroperóxido obtenido en la ecuación [3], o quizá a una mezcla de ambos hidroperóxidos, según [3] y [3'].

Es probable que los dos hidroperóxidos se decompongan formando productos finales de oxidación, según el siguiente esquema:



Que estas reacciones son muy probables, lo apoyan dos hechos experimentales: a) tanto [4] como [4'] son procesos fuertemente exotérmicos y, por lo tanto, fáciles desde el punto de vista termodinámico; b) el carbó

nato de metilo y el formiato de metoximetilo han sido encontrados al analizar los productos de oxidación de metilal. Por otra parte, la actividad específica del carbonato de metilo procedente de la oxidación de metilal-2- ^{14}C a 218° (Table 14) es prácticamente 100%, lo cual indica que este producto se forma sin alterar la estructura de la molécula de metilal de la que procede. No ha sido posible medir la actividad específica del formiato de metoximetilo. No obstante, es difícil encontrar un origen de ambos productos que sea muy diferente del expresado mediante las ecuaciones [4] y [4']. Cabría, únicamente, la alternativa de que se formasen directamente de los radicales peroxídicos correspondientes:



5.3. NATURALEZA DEL AGENTE DE RAMIFICACION

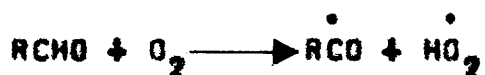
Consideraremos a continuación la naturaleza del agente de ramificación, cuya máxima concentración ha de coincidir en todo proceso de ramificación degenera da con el máximo de velocidad de oxidación.

En la oxidación de metilal a 218° (figs. 13 (a) y (b)) varios productos presentan un máximo de concen-

tración (a 5') coincidiendo con el máximo de velocidad de incremento de presión: formiato de metoximetil, formaldehído, acetaldehído y el peróxido orgánico de $R_f = 0,44$ (véase pág. 69).

El formiato de metoximetil es un producto final de reacción, cuyo máximo de concentración se debe seguramente a descomposición posterior por reacción con el agua (la cual se forma en abundancia), ya que es un producto fácilmente hidrolizable.

El máximo observado en la concentración de formaldehído puede ser debido a reacciones secundarias - tales como polimerización o reacción con H_2O_2 . En cualquier caso, no puede atribuirse al formaldehído - el papel de agente de ramificación a 218°, ya que no se oxida por debajo de 270° y, precisamente, la reacción de ramificación que se suele proponer para los aldehídos (72) es una oxidación:



Según lo que acabamos de exponer, los candidatos a agente de ramificación en la oxidación de metilal - se reducen a dos: acetaldehído y peróxido orgánico, - por lo que se hace preciso compararlos y decidir cuál es el más probable.

El acetaldehído actúa, en experiencias, como sensi

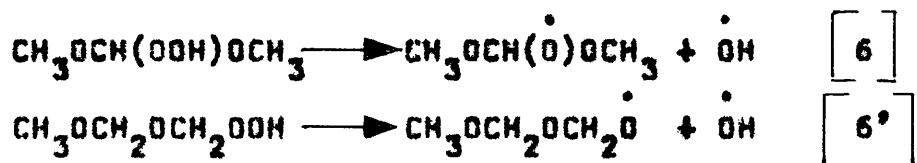
bilizador de la oxidación de metilal (figs. 23 y 24), lo cual le daría puntos a favor. No obstante, los experimentos realizados a 218° parecen indicar que la sensibilización no se produce en el momento en que se verifica la adición, sino que es preciso que transcurran varios minutos para que comience a acelerarse la reacción (fig. 23). Esto hace suponer que el sensibilizador no es el acetaldehído, sino un producto formado en su propia oxidación, quizá ácido peracético. Los experimentos realizados a 268° parecen confirmar esta hipótesis (véase pág. 107).

Un argumento en contra del peróxido orgánico como agente de la ramificación pudiera ser, a primera vista, que la curva de presión total de peróxidos - tiempo obtenida (fig. 13 b) no presenta máximo de concentración que coincida con el máximo de oxidación de metilal. Pero esto se debe a que dicha curva representa la suma de todos los peróxidos existentes en la mezcla, incluido el agua oxigenada, el cual pueda considerarse como producto final de reacción, cuya concentración aumenta rápidamente en el intervalo considerado. Por el contrario, el hidroperóxido cuyo $R_f = 0,44$ el que tiene un máximo de concentración a 218°, al cabo de 5 minutos, como ya se demostró por cromatografía de capa fina (pág. 76). La vida media

de 4 minutos hallado para el agente de ramificación esté también de acuerdo con su identificación como -hidroperóxido.

Los argumentos anteriores se ven reforzados por el gran paralelismo que existe (73) entre la oxidación de metilal y la de 1,3 - dioxolano, habiéndose demostrado en esta última que el agente de ramificación es el correspondiente hidroperóxido $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \square \end{array} \text{OOH}$.

El paralelismo abarca: análoga morfología de reacción, análogos productos, análoga sensibilización con acetaldehído y, probablemente, análoga ramificación a través de los hidroperóxidos, según las ecuaciones:



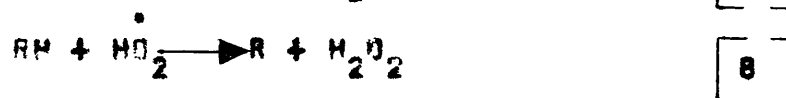
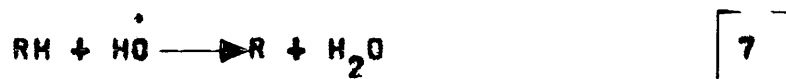
Llegamos, por consiguiente, a la conclusión de - que la posibilidad más razonable es que los hidroperóxidos sean los agentes de ramificación fundamentales en la oxidación de metilal.

5.4. OTROS ESLABONES DE CADENA

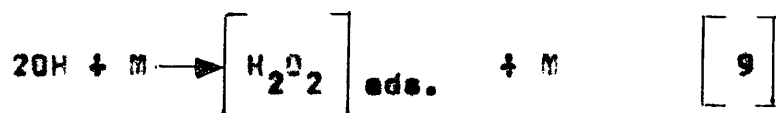
Para completar el esquema de oxidación de metilal, esbozado mediante las ecuaciones [1] a [6], se - ría preciso añadir eslabones que diesen cuenta de to

dos los demás productos de reacción hallados. Aunque esto no es posible, pueden establecerse algunos eslabones y señalar la procedencia de otros productos.

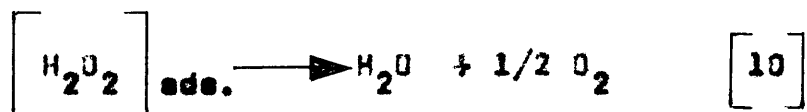
Los productos importantes, agua y peróxido de hidrógeno, pueden explicarse mediante las reacciones homogéneas (74) siguientes:



donde RH representa a metilal, y R a uno cualquiera - de los dos radicales formados en 1 y 1'. Asimismo, el peróxido de hidrógeno puede formarse por combinación heterogénea (75) de los radicales \dot{OH} producidos en la ramificación:

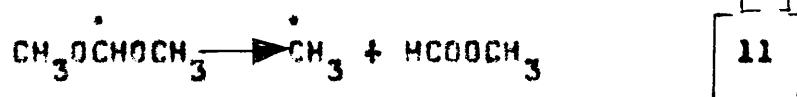


seguida de descomposición molecular provocada por la actividad residual de la superficie del vidrio:



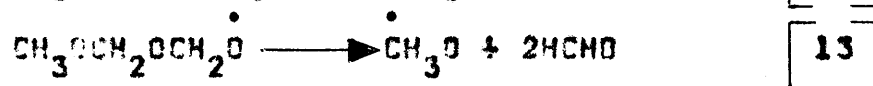
Esta reacción tiene lugar con una energía de activación de 27 Kcal/mol (76), frente a unas 50 Kcal/mol necesarias para la descomposición homogénea.

El formiato de metilo se puede formar en parte por descomposición del radical formado en [1]:



Esta reacción tiene una exotermicidad de 12,5 Kcal/mol. Sin embargo, no puede dar cuenta de todo el formiato de metilo encontrado, ya que la actividad específica del producto formado en la oxidación de metilal-2- ^{14}C es sólo del $66,2 \pm 1,7\%$ (Tabla 14), frente a actividad 100% que sería preciso para que la reacción transcurriese totalmente según [11]. Por otra parte, no es fácil aceptar que una cantidad notable de formiato de metilo pueda haberse formado por combinación de fragmentos existentes en la mezcla de reacción. Para explicar la actividad específica hallada, se hace preciso suponer que ha habido transposición en el esqueleto original de la molécula de metilal, a través de alguno de los radicales formados en el ataque del oxígeno, o como consecuencia de él.

El alcohol metílico, que se forma en cantidad apreciable, procede de los carbonos terminales de la molécula de metilal, puesto que tiene actividad específica cero (Tabla 14). Cualitativamente podría explicarse mediante algunas de las reacciones siguientes:



seguidas de sustracción de hidrógeno de las moléculas reaccionantes para dar HCHO o CH_3OH .

Para decidir sobre la importancia relativa de [12] y [13] necesitábamos conocer la actividad específica del formaldehído formado. Las primeras determinaciones de esta actividad no dieron resultados consistentes, por lo que se trató de eliminar las posibles causas de error. El estudio realizado puso de manifiesto que el metilal se hidroliza en la mezcla con el agua formado en la reacción, bien en el propio reactor o durante la toma de muestra. Así pues, los resultados hallados en la presente investigación, tanto para el metanol como para el formaldehído, pueden no ser debidos, total o parcialmente, al proceso de oxidación de metilal, sino a su hidrólisis.

El dióxido de carbono es un producto de combustión total que, a través de diferentes eslabones, debe proceder de los diversos radicales derivados del metilal que hay en el sistema reaccionante. Si aceptamos que un átomo de carbono tiene la misma probabilidad de convertirse en CO_2 (siempre que el ataque del oxígeno se produzca sobre él), cualquiera que sea su posición en la molécula de metilal, la actividad específica del CO_2 ($91,9 \pm 0,9$) indicará la facilidad relativa del ataque ($91,9/8,1 = 11,3$) en el carbono central con respecto a los carbonos terminales.

Las pequeñas cantidades de etano, dimetil acetil

y tetrametil acetal del glioxal que han sido detectadas entre los productos de reacción se originen probablemente por recombinación de los radicales $\cdot\text{CH}_3$ y $(\text{CH}_3\text{O})_2\dot{\text{C}}\text{H}$, según las tres maneras posibles.

Los aldehídos, formados en pequeña proporción pueden proceder de reacciones de alcoxiradicales - con el oxígeno, por ejemplo:



cuya entalpía de formación es de -22 Kcal/mol.

5.5. LLAMAS FRIAS

Las ondas de pequeña intensidad conocidas con el nombre de llamas frías constituyen(72) un rasgo característico de la oxidación en fase gaseosa de - sustancias orgánicas por debajo de 350-400°C. Diver- sos investigadores han tratado de hallar una expli- cación a la aparición y multiplicidad de las llamas frías. Son dos las interpretaciones que se han dado:

a) Son consecuencia cinética de un mecanismo - puramente químico. En la teoría de Frank-Kamenetky, esos procesos están representados formalmente por las siguientes reacciones:



14

15

16

siendo A y B los productos inicial y final, respectivamente. Si las concentraciones de A, X, Y, en un tiempo t, son a, x, y, tendremos:

$$dx/dt = k_1ax - k_2xy$$

$$dy/dt = k_2xy - k_3ay$$

Esto significaría que habría una variación periódica de las concentraciones de X y de Y y, por consiguiente, de la velocidad de reacción. Si ambos procesos [14] y [15], son exotérmicos, y la variación de entalpía de [15] fuese mayor que la de [14], la periodicidad se podría observar en forma de llamas frías. Según Chamberlain y Welch, X podría ser un hidroperóxido, Y podría ser formaldehído.

b) Otros autores tratan de explicar las llamas frías basándose en consideraciones térmicas. Semenov opina que, como ninguna combustión lenta es completamente isoterma, es posible que si el factor de ramificación tiene un valor mayor del crítico, el calor producido sea mayor que el disipado y la velocidad de incremento de temperatura sea tan grande que tenga lugar una explosión. La explosión en esas condiciones tendría las características de una llama fría, debido a que, al aumentar la temperatura, el sistema se trasladaría a la zona de gradiente negativo de temperatura, congelando la reacción.

De las dos interpretaciones, química y térmica, - de la naturaleza de las llamas frías, es quizá la primera la más sugestiva, pero es lástima que no esté sustentada experimentalmente - Un mecanismo como el propuesto por Frank-Kamenetsky significaría que las concentraciones de X y de Y tendrían que variar de forma periódica al aparecer las llamas frías y esto no se ha demostrado en ningún sistema de oxidación.

Es más probable que la aparición de las llamas - frías se deba a la imposibilidad de disipar el calor - liberado en la reacción, y los resultados de la presente investigación parecen apoyar esta hipótesis.

En el apartado 3.2.3. se describen experimentos - de oxidación de metilal en los que se observa una transición gradual de llama fría a explosión. El límite - entre ambas no es discontinuo, sino que hay una secuencia de incrementos de presión que va desde pequeña llama fría hasta explosión pasando por llamas de magnitud variable y cuasiexplosiones. Los análisis realizados - (fig. 17) indican que también existe una secuencia en la variación de los productos de reacción. La composición de la mezcla reaccionante, al terminar una pequeña llama fría, es parecida a la de una mezcla de reacción lenta. A medida que la llama fría se hace mayor, existen en la mezcla reaccionante más productos de cra

queo, hasta alcanzar la composición típica de una explosión (véase Tabla 7).

El origen de la iniciación de una llama fría o explosión debe ser común: destrucción de peróxidos formados en una concentración crítica. Al ser la reacción exotérmica, el calor desprendido no favorece la formación de más hidroperóxidos, sino la destrucción de los radicales RO_2 , antes de que estos puedan sustraer hidrógeno de las moléculas de la mezcla. Este punto de vista está sustentado por el hecho de que las cantidades de peróxidos observadas por análisis disminuyen al aumentar la temperatura.

Por otra parte, la magnitud del impulso, desde pequeña llama fría hasta explosión, debe ser muy sensible a la conjugación de varios factores: presión y concentración de la mezcla inicial, concentración crítica de peróxidos, calor liberado y posibilidad de disiparlo.

Otro rasgo característico de los límites de explosión y llamas frías del metilal es la aparición de dos máximos y dos mínimos al variar la temperatura. Este fenómeno ha sido también observado en algunos hidrocarburos.

Se han esbozado algunas explicaciones de este fenómeno, ninguna de ellas satisfactoria.

Los resultados hallados en la oxidación de meti-

lal en reactor recubierto de KCl, comparado con los hallados en reacto. de vidrio Pyrex desnudo (fig. 29), indican que el KCl (destructor de peróxidos) hace desaparecer el máximo situado entre 320 y 350°C. Por consiguiente, aunque no es fácil hallar una explicación definitiva de la existencia de máximos y mínimos múltiples en los límites de explosión, se puede afirmar que cualquier interpretación que se intente, ha de tener en cuenta el destino de los peróxidos y de los radicales peróxidicos.

5.6. TERMOQUIMICA DE LA REACCION

En lo que sigue se trata de justificar desde un punto de vista energético los eslabones fundamentales de la cadena de oxidación de metilal. Los datos termodinámicos empleados en estos cálculos están referidos en su mayor parte, a 298°K. En algunos casos, se utilizan valores a 0°K, despreciando las correcciones ocasionadas por la diferencia de temperatura, ya que no se pretende hacer una estimación muy precisa de las constantes termodinámicas. Se ha aceptado, además, el convenio usual de que la entalpía de formación de todos los elementos en su estado normalizado y a todas las temperaturas es cero.

Las reacciones de iniciación de la cadena de -

oxidación de metilal son $[1]$ y $[1']$ (véase 5.2.). A partir de las entalpías de formación de las moléculas que intervienen en estas reacciones, es posible calcular la entalpía puesta en juego en ambas.

Se conoce la entalpía de formación del metilal (77), que es -79 ± 3 Kcal/mol, y la del radical HO_2^\cdot , que es de 5 Kcal/mol. Se han calculado por el método de Gray y Williams (78), las entalpías de formación de los dos radicales formados en $[1]$ y $[1']$:

$$\Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{O}\dot{\text{C}}\text{HOCH}_3) = -39,6 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}\dot{\text{C}}\text{H}_2) = -35,5 \text{ Kcal/mol}$$

Con estos datos, las entalpías de las reacciones $[1]$ y $[1']$ han resultado ser 44,7 y 48,8 Kcal/mol, respectivamente. Por consiguiente, es más fácil la sustracción de un átomo de hidrógeno del grupo CH_2 del metilal que de los grupos CH_3 , ya que el primer proceso necesite menos calorías.

El proceso hacia la izquierda tendrá una energía de activación próxima a cero, tanto en $[1]$ como en $[1']$, por lo que las energías de activación del proceso hacia la derecha serán muy próximas a las entalpías de reacción respectivas o, por lo menos, se conservará entre ambas la misma diferencia. Según lo

que acabamos de exponer esta diferencia es de 4,1 Kcal/mol aunque es evidente que este número está afectado de error debido a las aproximaciones del método de Gray y Williams empleado en el cálculo.

A efectos de comparación, esta diferencia puede ser calculada también a partir de datos experimentales. Según el valor de la actividad específica del CO_2 formado en la oxidación de metilal-2- ^{14}C , se ha calculado que (véase 5.4.) que la reacción [1] debe transcurrir 11,3 veces más rápida que [1']. Teniendo en cuenta que la molécula de metilal contiene 6 H terminales y sólo 2 H centrales, tendremos:-

$$\exp(\Delta E/RT) = 33,9$$

Siendo ΔE la diferencia entre las energías de activación de los procesos [1'] y [1]. De aquí se deduce que $\Delta E = 3,4$ Kcal/mol, valor que concuerda bien con el obtenido a partir de datos termodinámicos.

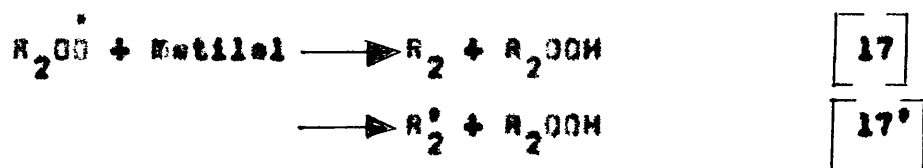
Las entalpías de reacción halladas permiten calcular los valores de los enlaces $-\text{CH}_2-\text{H}$ y $>\text{CH}-\text{H}$ en el metilal, teniendo en cuenta que la energía de disociación del enlace $\text{H}-\text{OO}$ es 47 Kcal/mol (76). Se obtienen los valores de 91,75 y -95,85 Kcal/mol, respectivamente.

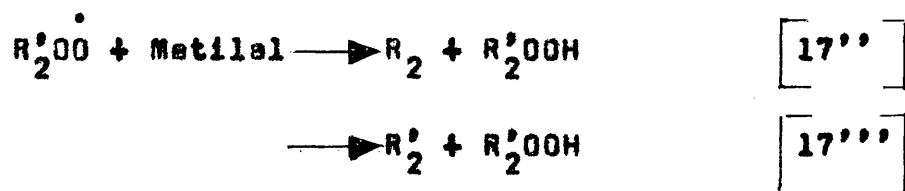
Los radicales formados en [1] y [1'] reaccionan

a continuación con el oxígeno molecular, para dar -
los correspondientes radicales peroxídicos, según -
[2] y [2'] (véase 3.2.).

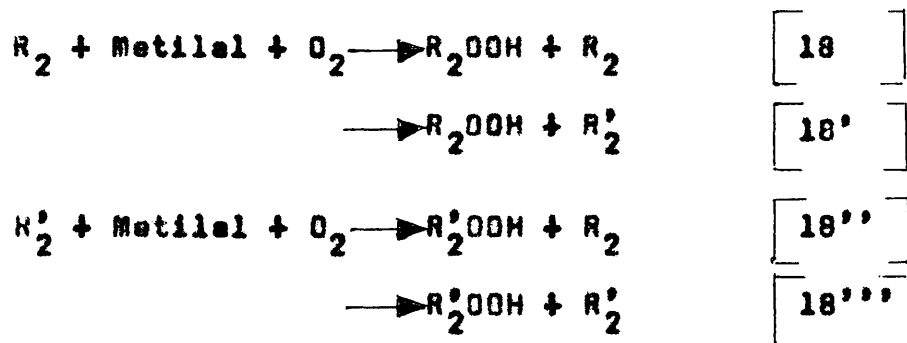
Los valores de las entalpías de formación de los
dos radicales formados no se pueden calcular con pre-
cisión debido a falta de datos en la bibliografía. -
No obstante, se puede hacer una estimación como si-
gue: en ambas reacciones, [2] y [2'], se rompe el -
primer enlace del oxígeno molecular, con lo que se -
ponen en juego unas 63 Kcal/mol. Al mismo tiempo, se
crea un enlace C-O, al que corresponde una energía -
de 87 Kcal/mol. Aunque el valor hallado para el ca-
lor desprendido en dichas reacciones (24 Kcal/mol),
es sólo groseramente aproximado, sirve para indicar
que se trate de reacciones exotérmicas y, por lo tan-
to, posibles.

Los radicales peroxídicos formados según [2] y
[2'] (a los que llamaremos R_2OO y $R_2'OO$, respectivamen-
te), sustraen después un átomo de hidrógeno de las -
moléculas del sistema, en especial del metilal, que
pueden desdoblarse en las siguientes alternativas:





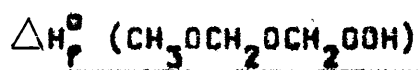
Al no poder calcular con precisión las entalpías de formación de los dos radicales peroxídicos, $R_2^{\bullet}OO$ y $R_2^{\bullet}OO$, es preferible combinar las reacciones [2] y [2'] con las [17] o [17''']. De este modo, se pueden calcular las entalpías puestas en juego en el conjunto - de cada pareja de reacciones consecutivas, eliminando la imprecisión indicada. Se obtienen las siguientes - reacciones hipotéticas:



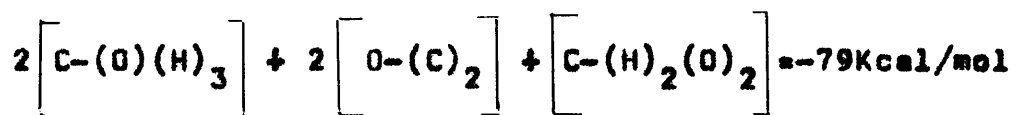
El cálculo de las entalpías de reacción de estas dos últimas reacciones, exige calcular antes las de formación de los peróxidos R_2OOH y $R_2^{\bullet}OOH$. El resto - de los datos necesarios se conoce ya.

Para el cálculo de la entalpía de formación de - estos dos hidroperóxidos, no es suficiente la aproximación de orden 1 de Benson y Buss (79). La aproximación

ción de orden 2, basada en la aditividad de grupos, permite obtener resultados aceptables. En el caso - que describimos, sin embargo, no existían datos referentes a los grupos $C-(H)_2(O)_2$ y $C-(H)(O)_3$, por lo - que ha habido que introducir las ecuaciones correspondientes a compuestos adecuados.



Se han tomado los valores existentes en las Tablas (78) y se ha introducido el grupo $C-(H)_2(O)_2$ mediante la ecuación:

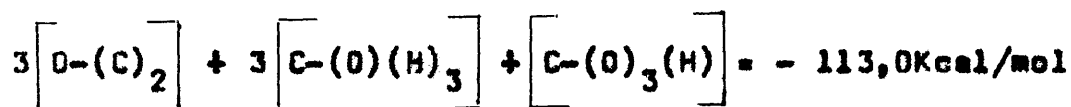


correspondiente al metilal, cuya entalpía de formación se conoce experimentalmente.

Se ha obtenido, para este hidroperóxido, una entalpía de formación de 100,2 Kcal/mol.



Para hallar la entalpía de formación de este hidroperóxido, se ha calculado previamente la del trimetoximetano por el método de Gray y Williams, para lo cual existen datos suficientes (78). De este modo, - podemos plantear la siguiente ecuación, siguiendo el método de Benson y Bues:



la cual introduce el grupo $\text{C}-(\text{O})_3(\text{H})$ en el sistema. - Se ha obtenido una entalpía de formación de este hidroperóxido de $-99,8 \text{ Kcal/mol}$.

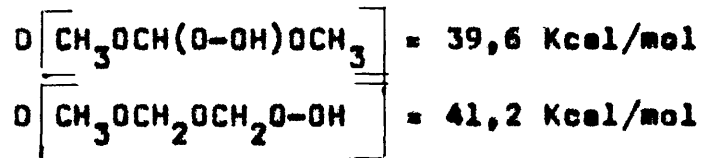
Cuanto llevamos descrito indica que se conocen - las entalpías de formación de todas las moléculas que intervienen en las reacciones [18] a [18'''], por lo - que el cálculo de la entalpías de reacción es sencillo y directo. Se han hallado los siguientes valores:

<u>Reacciones</u>	<u>Kcal/mol</u>
18	- 20,5
18'	- 16,4
18''	- 25
18'''	- 20,9

Así pues, desde un punto de vista termodinámico, las cuatro reacciones son exotérmicas y posibles. Desde un punto de vista de probabilidad, está favorecida la formación del radical R_2^{\cdot} comparado con R_2 (6 H terminales frente a 2 centrales en el metilal). En resumen, es de esperar la contribución de ambos hidroperóxidos, R_2OOH y $\text{R}_2^{\cdot}\text{OOH}$, al mecanismo de oxidación de metilal.

La ramificación de la cadena se produce, por consiguiente, según las ecuaciones [6] y [6'] (véase 5.3.).

Por el método de Gray y Williams, se han calculado las entalpías de ambas reacciones, valores que puedan identificarse con las energías del enlace O-O en los dos hidropéroxidos:



Y que concuerdan con los atribuidos a los hidropéroxidos.

Hemos visto que ambos hidropéroxidos pueden decomponerse para dar compuestos cetónicos estables, según [4] y [4'] (véase 5.2.).

Se conoce el valor experimental de la entalpía de formación del carbonato de metilo (-137,1 Kcal/mol) y se ha calculado (78) el valor correspondiente al formiato de metoximetilo (-103,4 Kcal/mol). Empleando un valor de -57,8 Kcal/mol para $\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O})$, se han calculado los calores desprendidos en las reacciones [4] y [4'], que son 95,1 y 61 Kcal/mol. La apreciable cantidad de energía liberada en ambas reacciones constituye otra buena prueba de que la fuente de estos dos compuestos cetónicos se encuentra precisamente en las reacciones [4] y [4'] de decomposición de los hidropéroxidos.

VI. CONCLUSIONES

1. Se demuestra que la oxidación de metilal presenta rasgos morfológicos análogos a la oxidación de hidrocarburos: zonas de explosión, llamas frías, reacción - lenta y gradiente de temperatura análogos, en el intervalo estudiado.

2. La oxidación de metilal en fase gaseosa es, en el intervalo estudiado, una reacción en cadena con ramificación degenerada.

3. Los hidroperóxidos $(CH_3O)_2CHOOH$ y $CH_3OCH_2OCH_2OOH$ son responsables del eslabón de ramificación con una vida media de 3-4 minutos.

4. No existe diferencia fundamental entre los fenómenos de llamas frías y explosión: aquélla puede considerarse como una explosión inhibida, o la explosión, como una llama fría que se desarrolle por completo. Por consiguiente, la periodicidad de las llamas frías se debe probablemente a razones térmicas.

5. Se demuestra mediante evidencia experimental in directo que en la oxidación de metilal se forman los dos radicales libres oxigenados $(CH_3O)_2\dot{C}H$ y $CH_3O\dot{C}H_2OCH_2$.

6. Mediante argumentos termodinámicos, se demuestra que el mecanismo propuesto da cuenta de los resultados analíticos.

B I B L I O G R A F I A

BIBLIOGRAFIA

- (1) W.A.Bone et alia, J.Chem.Soc. , 81, 535 (1902)
- (2) C.Engler y E. Wild; Ber. ,30, 1669 (1897)
- (3) N.N.Semenov; "Chain Reactions", Ed. inglese, Oxford University Press (1935)
- (4) J.C.Pope, E.J.Dykstra y G.Edgar; J.Am.Chem.Soc. , 51, 1875, 2203 (1929)
- (5) Mac Cormac y Townend; J.Chem.Soc., 238 (1938)
- (6) Eméleus; J.Chem.Soc., 2948 (1926)
- (7) Gaydon; "Spectroscopy and Combustion Theory"- (Chapman and Hall, 1942)
- (8) R.N.Pease y W.Munro; J.Am.Chem.Soc., 56,102 (1934)
- (9) H.A.Baetty y G.Edgar; J.Am.Chem.Soc., 1d. (1934)
- (10) M.B.Neiman y B.V.Aivazov; Nature, 135, 655, (1935)
- (11) C.N.Hinshelwood; Disc.Faraday Soc., 269(10)(1951)
- (12) C.F.Cullis y Sir C.N.Hinshelwood; Disc.Faraday - Soc.,2, 117 (1947)
- (13) R.N.Pease; Chem. Rev., 21, 279 (1937)
- (14) Roberti et alia;Ricerca Sci., 10, 28 (1939)
- (15) a) M.Medico; C.A., 31, 5129¹ (1937)
b) S.Doldi; Chimica e Industria; 19, 369 (1937)

- c) M. Serruys; J.Soc.Ing.Automobile, 14, 153 (1934)
- (16) M.J.Molero, J.Conteno y J.Orze; J.Chem.Soc., 2234 (1963)
- (17) M.J.Molero, J.F.Bierge y L.Arévalo; J.Chem.Soc. , 2311 (1963)
- (18) M.J.Molero y J.A.García Domínguez; An.Soc.Esp.Fís. Quím., 59-B, 629 (1963)
- (19) A.U.Acuña; Tesis Doctoral. Univers. Madrid (1970)
- (20) M.Tellier; Bull.Soc.Chim.Paris, XXII, 226 (1874)
- (21) E.Erlenmeyer y A.Kriechbaumer; Bull.Soc.Chim.Paris, XXII, 227 (1874)
- (22) Vogel; J.Chem.Soc., 616 (1948)
- (23) A.Klemenc; "Die Behandlungen und Reindarstellung von Gaseen", 1948
- (24) J.F.Walker; "Formaldehyde", p. 382, Reinhold Publ. 1953
- (25) F.Reaching y W.Prehl; Ber., 59, 2025 (1926)
- (26) A.Kling, O.Florentin y E.Jacob; Comp.Rend., 170, 111 (1920)
- (27) J.Chem.Soc. (1958), 4162
- (28) Spectrochim. Acta 16 (1950), 964
- (29) Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer ed; Interscience, Vol 8, pág. 269
- (30) Arnell, Decey y Coffin; Can.J.Research, B18, 411 (1940)
- (31) H.O.L.Fisher y C.Taube, Ber., 59, 953 (1926)

- (32) A. Deutsch; Ber., 12, 117 (1879)
- (33) P.A. Laurent, P. Tarte y B. Rodriguez; Bull. Soc. Chim. Paris, 946 (1959)
- (34) "Progress in Reaction Kinetics"; Vol. 1, pág. 109
- (35) L. Gascó; "Teoría y práctica de la cromatografía en fase gaseosa", ed. J.E. N. , Madrid, 1969, - pág. 71
- (36) J.J. Kirkland; Anal. Chem., 35, 2003 (1963)
- (37) C. Laundault y G. Guiochon; J. Chromatog., 9, 133 (1962)
- (38) A.H.M. Essljin; Oxido-Mitteilungen, 15, 1 (1967)
- (39) A.V. Tobolsky y R.B. Mesrobian; "Organic Peroxides", Intersc. Publ. Inc. N. Y. (1954)
- (40) L.S. Silbert; J. Am. Oil Chemist's Soc., 39, 480
- (41) A.M. Clover y A.C. Houghton, Amer. Chem. J., 32, - 43 (1904)
- (42) R.D. Mair y A.J. Graupner; Anal. Chem., 36, 194- (1964)
- (43) S. Siggia; Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.), 19, 872- (1947)
- (44) C.F. Cullis y E.J. Newill; Proc. Roy. Soc., A237, 531 (1956)
- (45) M.M. Abraham y A.G. Davies; J. Chem. Soc., 429 - (1959)
- (46) S.W. Bukata, L.L. Zabrocki y M.F. Mc Laughlin; Anal. Chem., 35, 885 (1963)

- (47) W. Eggeraglus; "Organische Peroxyde", Monogra.-
nº61, Verlag Chemie, Weinheim (1951)
- (48) T. Koenig y R. Wolf; J. A. C. S., 89, 2948(1967)
- (49) G.J. Minkoff y C.F. Tipper; "Chemistry of Com-
bustion Reactions", pág. 95, Butterworths(1962)
- (50) R. Kovcic, B. Plešnicar y B. Hristowsky; J. Chro-
matog., 22, 381 (1966)
- (51) E. Knappe y D. Peter; Z. Anal. Chem.,190, 3244
(1959)
- (52) A. Rieche, M. Schulz y K. Kirschke; Chem. Ber.,
99, 3244 (1959)
- (53) J. Certlidge y C.F.H. Tipper; Anal. Chim. Acta,
22, 106 (1960)
- (54) V. Ya Shtern y S.S. Poliak; Z. O. Khim, 10, 21
(1940)
- (55) D.A. Skeog y A.D.H. Lauwzachs; Anal. Chem., 28,
825 (1956)
- (56) E. R. Roberts y T.S. Meek; Analyst, 77, 43(1952)
- (57) R.M. Johnson e I.W. Siddiqui; J. Polarog. Sec.,
11, 72 (1965)
- (58) M.M.Buzlanova et alie; Z. Anal. Khim., 21, 251
(1966)
- (59) K. Uerrebeiter u G. Sorge; Angew. Chem., 68, -
352 (1956)

- (60) A.C. Egerton et alia; Anal. Chim. Acta, 10, 422 (1954)
- (61) Gmelina; "Handbuch der Anorganischen Chemie", 41 Titanium
- (62) H. Pobiner; Anal. Chem.; 33, 1423 (1961)
- (63) F.E. Malherbe y A.D. Walsh; Trans. Faraday Soc., 46, 835 (1950)
- (64) H.E. Sayferth, A. Rieche, A. Hesse y H. Kahl; - Chem. Ber., 102, 2866 (1969)
- (65) R.W.G. Norrish y J.D. Reagh; Proc. Roy. Soc., A 176, 429 (1940)
- (66) Overman y Clark; "Radioisotope Techniques" McGraw-Hill Book Co. Inc. New York (1960)
- (67) J.H. Knox; 7th Symposium on Combustion, Butterworths, 122 (1959)
- (68) C.F. Cullis y C.N. Hinshelwood; Disc. Faraday - Soc., 2, 117 (1947)
- (69) S.N. Farnes y R.L. Hudson; J. Chem. Phys., 21, 1374 (1953)
- (70) N.N. Semenov, en "Photochemistry and Reaction Kinetics", ed. P.Q. Ashmore, F.S. Dainton y T.M. Sugden, Cambridge University Press, 231 (1967)
- (71) a) A.B. Nalbandyan, Text of Plenary Lectures, Symposium on Gas Kinetics, 47 (1969)

- b) A.R. Burgess, R.G.W. Laughlin y M.J. White,
Text of Contributed Papers, Symposium on Gas Kinetics, 379 (1969)
- (72) G.J. Minkeff y C.F. Tipper; "Chemistry of Combustion Reactions", Butterworths London (1952)
- (73) M.J. Molera, J.A. García Domínguez y A.U. Acuña; J. Chem. Soc. (B), 1916 (1971)
- (74) "Photochemistry and Reaction Kinetics", ed.P. G. Ashmore, F.S. Dainton y T.M. Sugden, Cambridge University Press (1967)
- (75) A.C. Egerton, G.J. Minkeff y K.C. Salooja; Proc. Roy. Soc., 235-A, 158 (1956)
- (76) A.D. Kirk y J.H. Knox; Trans. Faraday Soc., 56, 1296 (1960)
- (77) S.W. Benson; J. Chem. Ed., 42, 502 (1965)
- (78) P. Gray y A. Williams; Chem. Rev., 59, 239 (1959)
- (79) S.W. Benson y J.H. Buss; J. Chem. Phys., 29, -546 (1958)